

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет кораблебудування  
імені адмірала Макарова

**С.Ю. КЕЛЬІНА**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
для підготовки до лабораторних робіт з курсу хімії  
Частина 2  
**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ**

*Рекомендовано Методичною радою НУК*

Миколаїв 2004

УДК 041

**Кельїна С.Ю.** Методичні вказівки для підготовки до лабораторних робіт з курсу хімії. Ч. 2. Електрохімічні процеси. – Миколаїв: НУК, 2004. – 68 с.

*Кафедра хімії*

Вказівки містять теоретичні довідки, необхідні для виконання лабораторних робіт з електрохімії. Окрім того, наведено приклади розв'язування типових задач з відповідних тем, запропоновано вправи та задачі для самостійної підготовки та самоконтролю знань.

Вказівки призначені для студентів усіх спеціальностей.

*Рецензент* канд. техн. наук, доц. В.М. Матвієнко

© Видавництво НУК, 2004

## Лабораторна робота № 9

# ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів, що входять до складу реагуючих речовин, називаються окисно-відновними (ОВР).

*Ступінь окиснення елемента* (СО) – формальний заряд атома елемента в молекулі, якщо вважати, що молекула складається з гіпотетичних іонів.

Величину та знак ступеня окиснення атомів у сполуках визначають, виходячи з таких положень:

у нейтральних молекулах алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю;

у гомосполуках ступінь окиснення окремих атомів дорівнює нулю;

ступінь окиснення Оксигену у сполуках дорівнює  $-2$ . Винятком є пероксидні сполуки ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), де формальний заряд на атомі Оксигену дорівнює  $-1$ ; фториди ( $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ), де СО дорівнює  $+2$ ,  $+1$ , та деякі інші сполуки;

гідриден в більшості сполук має ступінь окиснення  $+1$ . Виняток складають гідриди металів ( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ), у яких СО(Н) дорівнює  $-1$ ;

флуор в усіх сполуках має ступінь окиснення  $-1$ ;

ступінь окиснення елементів перших трьох груп головних підгруп дорівнює номеру групи ( $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ );

максимальний позитивний ступінь окиснення атомів відпові-

дає номеру групи періодичної системи. Винятком є елементи підгрупи Купруму (Cu, Ag, Au), де СО може бути +3, тобто більший, ніж номер групи, а також більшість металів восьмої групи (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt) та елементи О і F, в яких ступінь окиснення завжди менший, ніж номер групи.

Поняття "ступінь окиснення" не слід отожднювати з валентністю, навіть у тих випадках, коли їхні абсолютні значення співпадають. Валентність визначається числом зв'язків, які утворює даний атом з іншими атомами, тому ця характеристика не має знаку і не може дорівнювати нулю.

Наприклад, ступені окиснення Карбону в метані  $\text{CH}_4$ , метанолі  $\text{CH}_3\text{OH}$ , формальдегіді  $\text{HCOH}$  та карбон (IV) оксиді  $\text{CO}_2$  відповідно дорівнюють  $-4$ ,  $-2$ ,  $0$ ,  $+4$ , а валентність у всіх випадках дорівнює 4.

Якщо мова йде про ступені окиснення, то спочатку пишеться знак, потім – цифра ( $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{C}^{+4}$ ), при зазначенні заряду реально існуючого іону пишуть цифру, потім – знак ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Не дивлячись на те, що поняття ступеню окиснення є досить умовним і формальним, воно набуло широкого використання при класифікації хімічних процесів і при розгляданні окисно-відновних реакцій.

В ОВР зміна СО зумовлена зміщенням або повним переходом електронів від атома одного елемента до атома іншого.

*Окисненням* називається процес віддачі електронів.

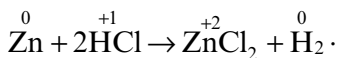
*Відновленням* називається процес прийняття електронів.

*Окисником* називається речовина, що містить атоми елемента, які приймають електрони. В ОВР окисник відновлюється та його СО зменшується.

*Відновником* називається речовина, що містить атоми елемента, які віддають електрони. В ОВР відновник окиснюється та його СО збільшується.

Будь-який окисно-відновний процес можна умовно поділити на дві напівреакції: напівреакцію відновлення та напівреакцію окиснення.

Наприклад:

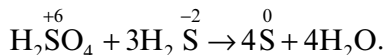


$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{+2}$ ; напівреакція окиснення Zn;  $\text{Zn}^0$  – відновник.

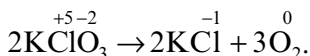
$\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$ ; напівреакція відновлення  $\text{H}_2$ ;  $\text{H}^+$  – окисник.

Розрізняють такі типи ОВР: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та реакції диспропорціювання (реакції самоокиснення-самовідновлення).

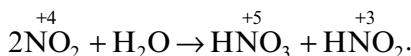
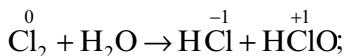
У міжмолекулярних ОВР атоми елементів-окисників і атоми елементів-відновників знаходяться у різних молекулах, наприклад:



Для внутрішньомолекулярних ОВР характерна зміна ступенів окиснення у елементів, які знаходяться в одній молекулі, наприклад:



У реакціях диспропорціювання один і той же елемент виступає як окисник і відновник одночасно. У таких реакціях речовина з проміжним ступенем окиснення розкладається на дві сполуки, в одній з яких ступінь окиснення вищий, а в другій – нижчий:



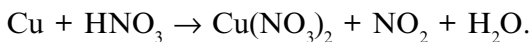
При складанні рівнянь ОВР застосовують два методи: метод електронного та електронно-іонного балансів. Обидва методи ґрунтуються на умові, що в окисно-відновній реакції кількість електронів, що віддає відновник, дорівнює кількості електронів, що приймає окисник.

**Метод електронного балансу.** Основні правила складання реакцій за допомогою цього методу розглянемо на прикладі конкретної реакції.

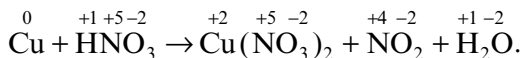
**Приклад 1.** Записати рівняння реакції взаємодії нітратної кислоти з міддю.

*Розв'язання*

1. Записують схему реакції:

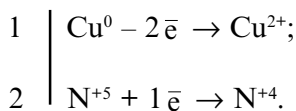


2. Визначають ступені окиснення всіх елементів і знаходять окисник і відновник:



Окисником буде атом Нітрогену, якій змінює свій ступінь окиснення від +5 до +4, відновником – атом Купруму (ступінь окиснення змінюється від 0 до +2).

3. Визначають кількість електронів, що віддає відновник, і число електронів, що приймає окисник. Для цього складають рівняння, в яких кількість електронів, що віддаються або приймаються, визначається як різниця між ступенями окиснення елементів до та після реакції. Коефіцієнти біля окисника та відновника визначаються після поділення найменшого загального кратного обох чисел на кількість електронів у напівреакції та ставляться поза загальною рисою:



Загальне кратне у нашому прикладі дорівнює двом.

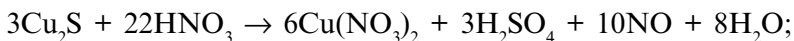
4. Після цього розставляють коефіцієнти для інших речовин, що беруть участь у реакції, підраховуючи кількість атомів елементів у правій та лівій частинах рівняння:

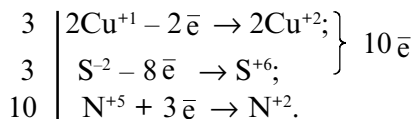


5. Підраховують баланс атомів Оксигену в обох частинах реакції:

$$n(\text{O})_{\text{лів}} = 4 \cdot 3 = 12; \quad n(\text{O})_{\text{пр}} = 6 + 4 + 2 = 12.$$

В ОВР, де присутні два та більше окисники або відновники, визначають загальне число електронів, що віддають відновники або приєднують окисники й далі розставляють коефіцієнти аналогічним способом. Наприклад:



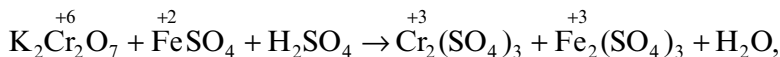


**Метод електронно-іонного балансу.** Метод електронно-іонного балансу дає можливість визначити коефіцієнти не тільки перед окисником і відновником, але й перед іншими членами рівняння. Він використовується, коли окисно-відновні процеси йдуть між реально існуючими іонами. Найчастіше такі процеси відбуваються у водних розчинах між електролітами.

**Приклад 2.** Записати реакцію взаємодії калій біхромату з ферум (II) сульфатом у кислому середовищі.

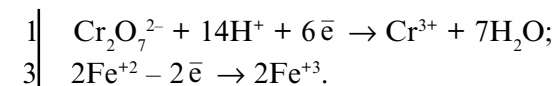
*Розв'язання*

1. Записують схему реакції, де вказуються вихідні речовини та продукти реакції; визначають окисник і відновник розрахунком ступенів окиснення окремих елементів:

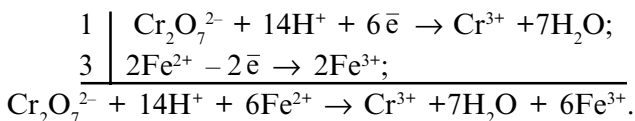


$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – окисник, який відновлюється до  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  – відновник, який окиснюється до  $\text{Fe}^{3+}$ .

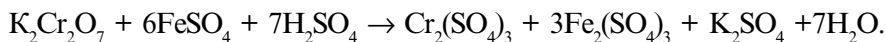
2. Записують електронно-іонні напівреакції, де вказуються не лише окисник або відновник у вигляді іонів або молекул, які реально існують у розчині, але й молекули води, іони  $\text{H}^+$  або іони  $\text{OH}^-$ , якщо вони беруть участь в окисному чи відновному процесі; складають матеріальний і електронний баланс; визначають коефіцієнти в рівнянні діленням найменшого загального кратного чисел відданих і прийнятих електронів на кількість електронів у напівреакціях:



3. Записують сумарне електронно-іонне рівняння, яке отримується при складанні відповідно лівих і правих частин напівреакцій із визначенням коефіцієнтів у вихідному рівнянні:



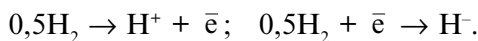
4. Записують молекулярне рівняння з коефіцієнтами:



5. Підраховують кількість атомів Оксигену в правій і лівій частині рівняння:

$$n(\text{O})_{\text{лів}} = 7 + 24 + 28 = 59; \quad n(\text{O})_{\text{пр}} = 12 + 36 + 4 + 7 = 59.$$

Виходячи з визначення еквівалента, якщо водень виступає у ролі відновника або окисника, то 1 моль його атомів звільнює (або приєднує) 1 моль електронів:



Еквівалентом окисника називається така його кількість, яка при відновленні приєднує 1 моль електронів, еквівалентом відновника – кількість, яка при окисненні звільнює 1 моль електронів.

Відповідно до цих визначень, молярна маса еквівалента окисника  $M_E(\text{ок})$  або відновника  $M_E(\text{відн})$  дорівнює його молярній масі, поділений на число електронів  $n$  у напівреакції:

$$M_E(\text{ок}) = M(\text{ок})/n \text{ г/моль}; \quad M_E(\text{відн}) = M(\text{відн})/n \text{ г/моль}.$$

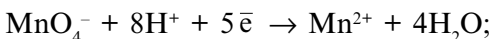
Оскільки одна й та ж сама речовина в різних реакціях може віддавати або приєднувати різну кількість електронів, то молярна маса окисно-відновного еквівалента може мати різні значення. Розглянемо це на конкретному прикладі.

**Приклад 3.** Визначити молярну масу еквівалента  $\text{KMnO}_4$  в окисно-відновних реакціях, які відбуваються у кислому, нейтральному та лужному середовищах.

*Розв'язання*

1.  $M_E(\text{KMnO}_4)$  у кислому середовищі – ?

Запишемо напівреакцію відновлення  $\text{MnO}_4^-$  у кислому середовищі:

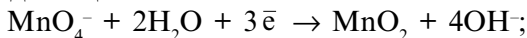


$$M_E(\text{KMnO}_4)_{\text{кисл}} = M_E(\text{KMnO}_4)/5 = 158,1/5 = 31,6 \text{ г/моль}.$$



2.  $M_E(\text{KMnO}_4)$  у нейтральному середовищі – ?

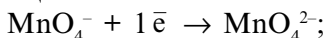
Запишемо напівреакцію відновлення  $\text{MnO}_4^-$  у нейтральному середовищі:



$$M_E(\text{KMnO}_4)_{\text{нейтр}} = M_E(\text{KMnO}_4)/3 = 158,1/3 = 52,7 \text{ г/моль.}$$

3.  $M_E(\text{KMnO}_4)$  у лужному середовищі – ?

Запишемо напівреакцію відновлення  $\text{MnO}_4^-$  у лужному середовищі:



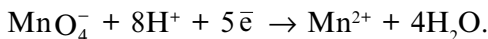
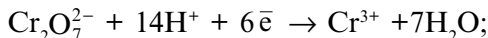
$$M_E(\text{KMnO}_4)_{\text{лужн}} = M_E(\text{KMnO}_4)/1 = 158,1/1 = 158,1 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Відповідь: } M_E(\text{KMnO}_4)_{\text{кисл}} = 31,6 \text{ г/моль; } M_E(\text{KMnO}_4)_{\text{нейтр}} = 52,7 \text{ г/моль; } M_E(\text{KMnO}_4)_{\text{лужн}} = 158,1 \text{ г/моль.}$$

**Окисники та відновники.** До окисників належать речовини, які містять у своєму складі елемент, атоми якого мають виражену тенденцію до приєднання електронів. Наприклад, окисниками є кисень, вільні галогени, сполуки металів у високих ступенях окиснення ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PbO}_2$  тощо), сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення ( $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HBrO}_4$ ), сполуки Нітрогену ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), концентрована сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пероксид водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  та деякі інші сполуки.

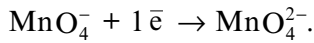
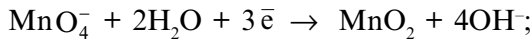
Всі окисники містять у своєму складі атоми, що мають нестабільну електронну конфігурацію, а до утворення стійкої конфігурації не вистачає декількох електронів. Приєднуючи електрони, вони знижують свій ступінь окиснення.

З хімічних окисників найчастіше використовуються сполуки  $\text{KMnO}_4$  (калій перманганат) та  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (калій біхромат). Найбільшу окисну здатність вони мають у кислому середовищі. Іони  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  помаранчового кольору та відновлюються у  $\text{Cr}^{3+}$  темно-зеленого кольору; іони  $\text{MnO}_4^-$  мають темно-малиновий колір і при відновленні утворюють безкольорові іони  $\text{Mn}^{2+}$ :



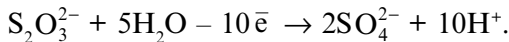
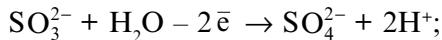
В нейтральному середовищі іони  $\text{MnO}_4^-$  відновлюються до  $\text{MnO}_2$  – осаду коричневого кольору, в лужному – до іонів  $\text{MnO}_4^{2-}$

яскраво-зеленого кольору за такими рівняннями:

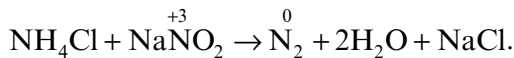
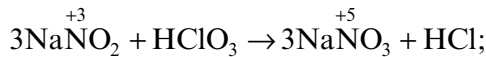


До відновників належать речовини, що містять у своєму складі елементи, здатні віддавати електрони. Відновниками є метали у вільному стані (особливо лужні та лужно-земельні), водень, вуглець, сполуки неметалів з найменшими ступенями окиснення ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$  тощо). Взагалі, відновником може бути атом або іон у будь-якому, крім максимально можливого, ступеню окиснення.

Часто в ролі відновників використовують солі сульфітної та тіосульфатної кислот, кислотні залишки яких окиснюються до сульфат-іону:



Сполуки з елементами у проміжних ступенях окиснення залежно від умов можуть виявляти окисні або відновні властивості. Наприклад, нітрит-іон у залежності від реакції може бути відновником або окисником:



Здатність атомів елементів до прийому або віддачі електронів можна оцінити за допомогою відносної електронегативності ( $\chi$ ). Елементи-окисники мають високі значення  $\chi$  (4,0...2,5). Найактивніші окисники розміщені у правому верхньому куті періодичної системи. Це Флуор, Оксиген, Хлор, Бром, Сульфур. Відновники мають  $\chi$  меншу за 2,5. Типові елементи-відновники розміщені у лівому нижньому куті періодичної системи. Це Францій, Рубідій, Кальцій, Калій, Барій. Найбільш поширені окисники та відновники, а також їх напівреакції подані у додатку.

Відомо, що напрямок перебігу процесів визначається з умови  $\Delta G^0_{\text{реак}} < 0$ . Для окисно-відновних процесів  $\Delta G^0_{\text{реак}}$  розраховується за формулою

$$\Delta G^0_{\text{реак}} = -nEF,$$

де  $n$  – кількість електронів у сумарному молекулярно-іонному рівнянні окисно-відновного процесу;  $E$  – електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента, утвореного електродами, на яких відбуваються окисні та відновні процеси;  $F$  – число Фарадея, 96500 Кл/моль·екв.

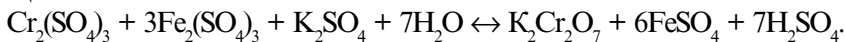
Для виконання цієї умови необхідно, щоб ЕРС була позитивною. ЕРС гальванічного елемента розраховується за формулою

$$E = \varphi^0_{\text{окис}} - \varphi^0_{\text{відн}}.$$

Значення стандартних потенціалів окисно-відновних реакцій знаходять у таблицях. Потенціал окисника завжди більший потенціалу відновника. Чим більше позитивне значення потенціалу, тим сильнішим окисником є система. (Поняття електрорушійної сили гальванічного елемента й потенціалу розглядаються в розділі "Гальванічні елементи").

Визначення напрямку перебігу ОВР розглянемо на конкретному прикладі.

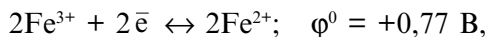
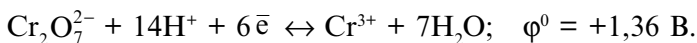
**Приклад 4.** Визначити напрямок перебігу окисно-відновної реакції:



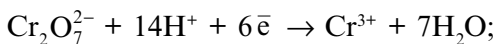
Порівняти окисні властивості іонів  $\text{MnO}_4^-$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  у кислому середовищі.

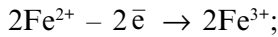
*Розв'язання*

1. Визначення напрямку реакції:

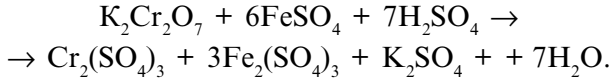


$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – окисник,  $\text{Fe}^{2+}$  – відновник, тобто напівреакції мають напрямок:





$E = \varphi^0_{\text{окис}} - \varphi^0_{\text{відн}} = +1,36 - (+0,77) = +0,79 \text{ В.}$   
 $\Delta G^0_{\text{реак}} = -nEF = -6 \cdot 0,79 \cdot 96500 = -457410 \text{ Дж/моль.}$  Реакція відбувається справа наліво:



2. Порівняння окисних властивостей іонів  $\text{MnO}_4^-$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  у кислому середовищі.

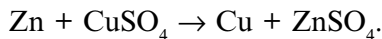
Іон  $\text{MnO}_4^-$  більш сильний окисник, ніж  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , тому що стандартний потенціал напівреакції відновлення  $\text{MnO}_4^-$  (+1,51 В) більший, ніж стандартний потенціал напівреакції відновлення  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (+1,36 В).

В багатьох випадках треба знати не тільки напрямок процесу, але й наскільки повно він відбувається. Наприклад, у кількісному аналізі використовуються тільки такі реакції, які практично відбуваються на 100 %. Ступінь перебігу реакції визначається константою рівноваги, яку можна розрахувати за формулою:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K. \text{ Оскільки } \Delta G^0_{\text{реак}} = -nEF, \lg K = \frac{nF}{2,3RT} E = \frac{nE}{0,059},$$

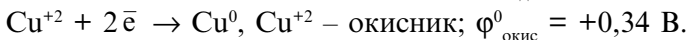
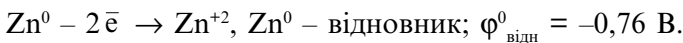
звідки  $K = 10^{\frac{nE}{0,059}}$ .

**Приклад 6.** Визначити константу рівноваги для реакції



*Розв'язання*

1. ЕРС – ?



$$E = \varphi^0_{\text{окис}} - \varphi^0_{\text{відн}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

2.  $K$  – ?

$$K = 10^{\frac{nE}{0,059}} = 10^{\frac{2 \cdot 1,1}{0,059}} = 10^{37,3}.$$

Величина константи рівноваги показує, що практично реакція відбувається до кінця.

*Відповідь:*  $K = 10^{37,3}$ .

## Питання та задачі

1. Сформулювати поняття "ступінь окиснення" та навести приклад визначення цієї характеристики для елементів у сполуках  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

2. Визначити ступінь окиснення елементів у наведених сполуках:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .

3. Сформулювати поняття "окисник". Навести приклади типових окисників.

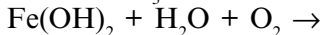
4. Сформулювати поняття "відновник". Навести приклади типових відновників.

5. Які бувають типи окисно-відновних реакцій? Навести приклади.

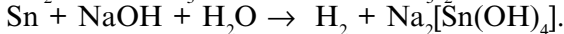
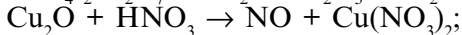
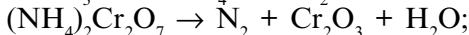
6. Чи можливо розчин ферум (II) сульфату зберігати у нікелевій посудині?

7. Що буде відбуватися, якщо розчин ферум (II) нітрату перемішувати алюмінієвою ложкою?

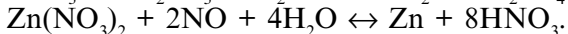
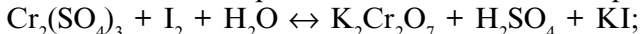
8. Скласти рівняння окисно-відновних реакцій і розставити коефіцієнти:



9. Розставити коефіцієнти в окисно-відновних реакціях методом електронно-іонного балансу:



10. Визначити напрямок окисно-відновних процесів:



Значення потенціалів окисно-відновних напівреакцій взяти з довідкових таблиць.

11. Чи буде  $\text{MnO}_2$  у кислому середовищі окиснювати  $\text{HBr}$ ?  
 12. Визначити, чи буде реагувати  $\text{Pb}$  з розбавленими  $\text{HCl}$  та  $\text{HNO}_3$ ?

## Лабораторна робота № 10

### ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

#### *Загальні поняття про електрохімічні реакції та електродні потенціали*

*Електрод* – це система, яка складається з провідника першого роду, зануреного в електроліт (провідник другого роду) (рис. 1). У провідниках першого роду (метали, графіт) електричний струм виникає завдяки руху електронів, у електролітах – завдяки руху іонів, причому електрони не можуть рухатись в електролітах, а іони – у металах. Тому на поверхні розділу фаз відбуваються реакції особливого типу.

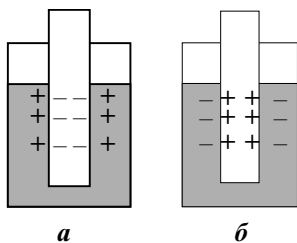


Рис. 1. Електроди:

*а* – з активного металу, занурений у воду або розчин електроліту з малою концентрацією власних іонів; *б* – з неактивного металу, занурений у розчин з достатньо великою концентрацією іонів металу

*Електрохімічні реакції* – це процеси обміну електронами між провідниками першого роду та частинками електроліту – іонами та молекулами, які супроводжуються напрямленим рухом електронів.

В металах і графіті у вузлах кристалічної решітки знаходяться катіони, між якими відносно вільно рухаються електрони, причому кількість позитивних зарядів іонів металів дорівнює кількості електронів. Якщо провідник першого роду занурити в електроліт, виникає перерозподіл позитивних та негативних зарядів (іонів, електронів, диполів), причому одна з фаз завжди заряджається позитивно, друга – негативно.

Розглянемо два випадки цих процесів, звертаючи увагу на те, що у розчинах іони завжди сольватовані та характеризуються певною енергією сольватації  $E_{\text{сольв}}$  (для води – енергією гідратації  $E_{\text{гідр}}$ ). У провідниках першого роду міцність зв'язку між іонами характеризується енергією кристалічної решітки –  $E_{\text{кр}}$ .

У випадку активних металів (Zn, Fe, Ni)  $E_{\text{кр}} < E_{\text{гідр}}$ , тому катіони переходять у розчин, гідратуються та групуються біля поверхні розділу фаз, яка заряджається негативно тому, що на ній утворюється надлишок електронів:  $\text{Me} \rightarrow \text{Me}_{(\text{розч})}^{n+} + n\bar{e}$ .

У випадку неактивних металів (Cu, Ag)  $E_{\text{кр}} > E_{\text{гідр}}$ , тому катіони не можуть переходити у розчин (точніше, вони переходять у незначних кількостях), але якщо у розчині є іони металів, з яких складається тверда фаза, катіони з розчину починають добудовувати кристалічну решітку і тверда фаза заряджається позитивно внаслідок надлишку катіонів. Біля поверхні розділу групуються аніони з розчину. Сумарний процес буде зміщуватися у бік процесу відновлення:  $\text{Me}_{(\text{розч})}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}$ .

У обох випадках утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ), який спричиняє виникнення стрибка потенціалу. Процес перерозподілу заряджених частинок самовільний,  $\Delta G < 0$ . Він йде в електрохімічній системі до досягнення нею стану рівноваги, коли кількість іонів, які переходять у розчин, буде дорівнювати кількості іонів, які осаджуються на поверхні твердої фази ( $\Delta G^0 = 0$ ). Потенціал при  $\Delta G^0 = 0$  називається рівноважним і є мірою максимальної роботи того процесу, який самовільно відбувається на електроді.

Будова ПЕШ та величина потенціалу залежать від природи та складу розчину електроліту, природи, стану поверхні електроду та зовнішніх умов.

Електроди можуть бути оборотними та необоротними. Оборотні – це такі електроди, на яких відбуваються оборотні реакції (пряма – самовільна, зворотна – при накладанні протилежно направленої зовнішньої напруги). Наприклад, цинк, занурений у розчин своєї солі:



## Основні поняття про гальванічний елемент

Окисно-відновна реакція може відбуватися хімічним шляхом – коли електрони від відновника безпосередньо переходять до окисника. Енергія хімічної реакції в цьому процесі перетворюється на теплову.

Якщо окисно-відновні процеси просторово відокремити, перехід електронів від відновника до окисника спричинює виникнення електричного струму та перетворення хімічної енергії в електричну.

Гальванічним елементом називається пристрій для перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції в електричну енергію (рис. 2).

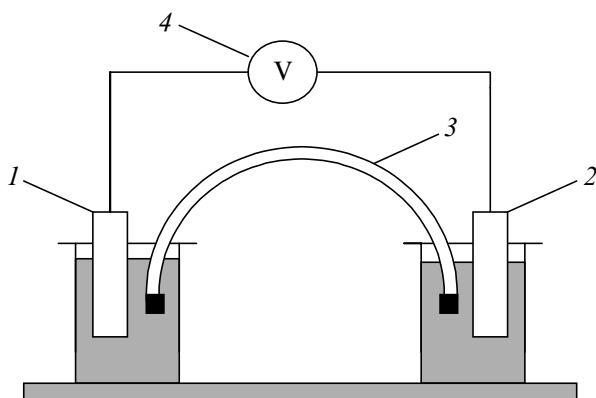


Рис. 2. Схема гальванічного елемента (елемент Якобі–Даніеля):

1 – цинковий електрод, занурений у розчин цинк сульфату; 2 – мідний електрод, занурений у розчин купрум сульфату; 3 – електролітичний місток; 4 – вольтметр

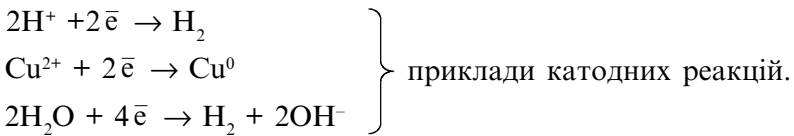
Він складається з двох електродів, електрохімічно з'єднаних між собою. Вони утворюють електричні кола – зовнішнє та внутрішнє. До зовнішнього кола відносяться електричні проводи та електричні прилади (вимірювачі величини струму та напруги, джерело струму тощо). Внутрішнє коло складається з електродів, причому електроліти з'єднуються між собою напівпроникною мембраною або електролітичним містком, які електрохімічно зв'язують електроліти. Електролітичний місток складається зі скляної або пластмасової трубочки, заповненої насиченим розчином  $KCl$  і



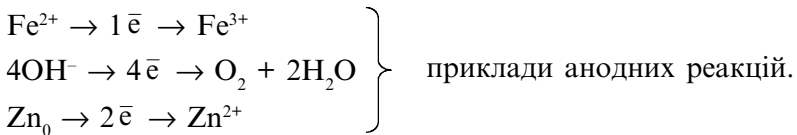
з обох кінців закритою азбестовим гнітом. Через мембрану або електролітичний місток рухаються іони.

У гальванічному елементі, потенціали електродів якого не дорівнюють один одному, процеси на електродах не будуть рівноважними. На одному з них (більш активному) обов'язково йде процес окиснення, на іншому (менш активному) – процес відновлення. Окисна форма речовини (позначається *Ox*) завжди має більшу алгебраїчну величину заряду, ніж відновна (позначається *Red*).

*Катод* – це електрод, на якому відновлюються катіони або нейтральні молекули за схемою  $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$ :

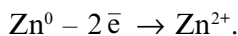


*Анод* – це електрод, на якому окиснюються катіони, аніони та нейтральні молекули за схемою  $Red - n\bar{e} \rightarrow Ox$ :



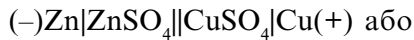
Катод – це завжди інертний електрод, на якому є надлишок електронів, які він віддає частинкам електроліту.

Анод може бути інертним (неактивним) або активним. Інертний анод має достатньо велике значення електродного потенціалу (ними можуть бути, як правило, благородні метали та графіт) і тільки приймає на себе електрони від частинок електроліту, тобто служить для їх накопичення. Активний анод сам розчинюється та посилає катіони у розчин, тобто матеріал катоду безпосередньо приймає участь в окисному процесі:



Віднесення електродів до певного типу залежить від значення потенціалів обох електродів:  $\varphi_{кат}$  завжди більший, ніж  $\varphi_{ан}$ . Напри-

клад, в елементі Якобі – Даніеля анодом буде цинк, а катодом – мідь. Схема цього елемента буде така:



Якщо необхідно, вказують і концентрації електролітів, наприклад:

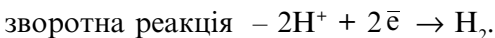


Найголовнішою характеристикою гальванічного елемента є його електрорушійна сила – ЕРС ( $E$ ), яка дорівнює різниці потенціалів катода та анода, коли вони розімкнуті, тобто якщо гальванічний елемент знаходиться в оборотному стані:

$$E = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}}.$$

ЕРС завжди позитивна величина, тому що  $\varphi_{\text{кат}} > \varphi_{\text{ан}}$ .

Необоротні – це такі електроди, на яких у прямому напрямку відбувається одна реакція, у протилежному (при накладанні зовнішньої напруги) – інша. Наприклад, цинк, занурений у розчин сульфатної кислоти:



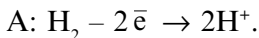
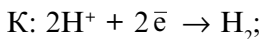
Безпосереднє вимірювання стрибків потенціалів неможливе, але можна вимірювати їх різницю між двома електродами, якщо прийняти один електрод за електрод порівняння. Ця характеристика електродної системи називається електродним потенціалом.

### **Експериментальне визначення електродних потенціалів**

Для визначення електродних потенціалів збирають гальванічний елемент зі стандартного водневого електроду та дослідженого електроду.

Водневий електрод – це платинова пластина, що покрита губчастою платиною (інертний електрод), яка насичена газоподібним воднем (рис. 3). Він подається під тиском 101,3 кПа у розчин сульфатної або хлоридної кислоти з  $a_{H^+} = 1$  моль/л, в який занурена платинова пластина. Схема електроду така:  $Pt, 2H^+|H_2$ . (Спочатку вказується матеріал електроду, окиснена і, через риску, віднов-

на форма речовини). На електроді відбуваються пряма або зворотна реакції, в залежності від того, катодом чи анодом буде водневий електрод у парі з дослідженим електродом:



За тиском водню  $P = 01,3 \text{ кПа}$  і  $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$  потенціал цього електроду при температурі  $298 \text{ К}$  умовно прийнято за нуль і відносно нього визначаються потенціали всіх інших електродів. Після збирання гальванічного елемента вимірюють його ЕРС і розраховують потенціал дослідженого електрода.

Наведемо приклади цього визначення. Нехай є електрод, утворений активним металом, який у парі з водневим електродом буде анодом, тобто буде розчинятися. Схема його буде така:

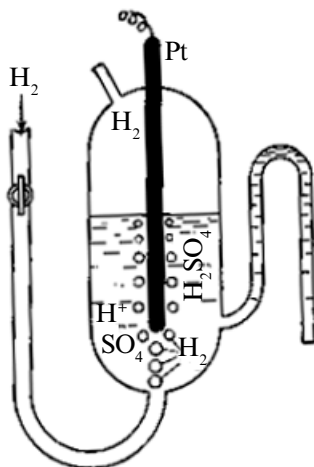
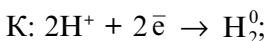
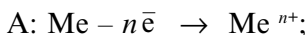
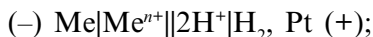


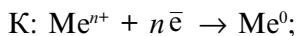
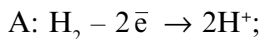
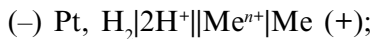
Рис. 3. Водневий електрод



$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{кат}}^0 - \varphi_{\text{ан}}^0 = -\varphi_{\text{ан}}^0;$$

$\varphi_{\text{кат}}^0 = 0$ , а ЕРС завжди позитивна, тому знак потенціалу аноду повинен бути від'ємним.

Якщо в парі з водневим електродом буде електрод, утворений малоактивним металом, в даному випадку він буде катодом. Схема цього гальванічного елемента така:



$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{кат}}^0 - \varphi_{\text{ан}}^0 = \varphi_{\text{кат}}^0.$$

Отже, електродний потенціал чисельно дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного зі стандартного водневого електро-

ду та досліджуваного електроду, яка виміряна за стандартних умов. Він позначається  $\varphi(\text{ел})$  або  $E(\text{ел})$ .

*Стандартним електродним потенціалом* називається потенціал електрода при активності іонів у електроліті, що беруть участь у електрохімічній реакції, рівній одиниці. Він позначається  $\varphi^0(\text{ел})$  або  $E^0(\text{ел})$ . Наприклад:

$$\varphi^0(2\text{H}^+|\text{H}_2^0) = 0,00 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) = -0,76 \text{ В}.$$

Всі стандартні потенціали зведені у таблиці, а самі метали утворюють так званий ряд активності металів (або ряд напруг металів). *Рядом активності металів* називають ряд металів, розміщених у послідовності зростання їх електродних потенціалів. Природно, що у цьому ряду присутній водень, тому що відносно його потенціалу визначаються всі інші потенціали:

Li Ba Ca Na Mg Al Ti Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H<sub>2</sub> Bi  
Cu Ag Au.

Метали, активніші за водень, мають від'ємний знак потенціалу, тому що в парі з водневим електродом є анодами. Малоактивні метали, які розташовані в ряді активності металів після водню, мають позитивний знак потенціалу, тому що в парі з водневим електродом грають роль катодів. Наприклад:

$$\varphi^0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0) = +0,34 \text{ В}.$$

### ***Термодинаміка гальванічного елемента***

Незалежно від того, яким шляхом, хімічним або електрохімічним, відбувається реакція, енергетичні зміни у системі однакові. З курсу термодинаміки відомо, що максимальна робота виконується системою в рівноважному стані, тобто коли система є оборотною.

Гальванічний елемент є оборотним, якщо виконуються дві умови:

він складається з оборотних електродів;

до нього підключено зовнішнє джерело електричного струму, ЕРС якого має протилежний напрямок і на нескінченно малу величину відрізняється від ЕРС самого елемента. Прикладом нього є елемент Якобі – Даніеля.

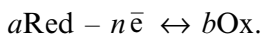
За цих умов

$$-\Delta G^0 = A_{\text{max}} = nEF,$$

де  $n$  – кількість електронів у сумарній електродній реакції;  $E$  – ЕРС гальванічного елемента, В;  $F$  – число Фарадея – кількість електрики, яку переносить один еквівалент електронів;  $F = \bar{e} N_A$  Кл/моль  $A_{\max}$  – максимальна корисна робота, яка може бути виконана в гальванічному елементі.

З іншого боку, зміна енергії Гіббса пов'язана з константою хімічної рівноваги рівнянням  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , де  $K$  – константа рівноваги відповідної окисно-відновної реакції, яка дорівнює добутку рівноважних концентрацій продуктів, поділеному на добуток рівноважних концентрацій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Виходячи з цих рівнянь Нернст довів формулу для розрахунку потенціалів електродів у залежності від концентрацій окисної та відновної форм речовини.

Нехай на електроді у загальному вигляді відбувається реакція



Для цього процесу рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]^b}{[\text{Red}]^a},$$

$2,3RT/F = 0,059$  (2,3 – основа натурального логарифму), тому для температури 298 К рівняння можна спростити:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^b}{[\text{Red}]^a},$$

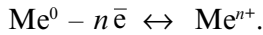
де  $[\text{Ox}]$  і  $[\text{Red}]$  – рівноважні молярні концентрації відповідних іонів у електроліті.

### **Типи електродів**

Електроди, які застосовують в електрохімії залежно від типу оборотності, числа та агрегатного стану фаз, поділяють на кілька груп. Деякі з них ми розглянемо.

*Електроди першого роду.* До них відносяться розглянуті вище

метал-іонні електроди. Наприклад, цинковий ( $Zn^{2+}|Zn$ ), мідний ( $Cu^{2+}|Cu$ ), залізний ( $Fe^{2+}|Fe$ ) електроди, у яких метал занурений у розчин власних іонів. Загальна електродна реакція така:



Рівняння Нернста для них має вигляд

$$\varphi(Me^{n+}|Me^0) = \varphi^0(Me^{n+}|Me^0) + 0,059/n \lg[Me^{n+}].$$

Потенціал цих електродів за стандартних умов залежить тільки від концентрації катіонів у електроліті. Ці електроди оборотні відносно катіону.

**Приклад 1.** Розрахувати потенціал залізного електроду, зануреного у 0,1 M розчин ферум (II) хлориду.

*Розв'язання*

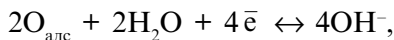
Для розрахунку потенціалу в таблиці знаходимо значення стандартного потенціалу ( $\varphi^0(Fe^{2+}|Fe^0) = -0,44$  В) і використовуємо формулу Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi(Fe^{2+}|Fe^0) &= \varphi^0(Fe^{2+}|Fe^0) + \frac{0,059}{2} \lg [Fe^{2+}] = \\ &= -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,44 + (-0,03) = -0,47 \text{ В.} \end{aligned}$$

*Відповідь:* потенціал залізного електроду дорівнює  $-0,47$  В.

До електродів першого роду відносяться і неметал-іонні електроди, які оборотні відносно аніону, наприклад, селеновий:  $Se^{2-}|Se^0$ .

До цього типу електродів відносяться й газові електроди, наприклад, водневий і кисневий ( $Pt, OH^-|O_2$ ) електроди. Для виготовлення цих електродів використовують платиновий дріт або пластину, покриті шаром губчастої платини, яка має високу адсорбційну здібність. На поверхні розділу фаз встановлюються рівноважні процеси, які платина каталізує:



$H_{\text{адс}}, H_{2\text{адс}}, O_{2\text{адс}}, O_{\text{адс}}$  – адсорбовані атомарний і молекулярний

водень і кисень. При  $P_{H_2} = 101,3$  кПа та інших значеннях концентрації (активності) водню потенціал водневого електроду розраховується за формулою

$$\varphi(2H^+ | H_2) = -0,059 \text{ рН.}$$

**Приклад 2.** Розрахувати потенціал водневого електроду з концентрацією іонів водню  $[H^+] = 10^{-3} \text{ М}$ .

*Розв'язання*

1. рН – ?

$$\text{рН} = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-3} = 3.$$

2.  $\varphi(2H^+ | H_2)$  – ?

$$\varphi(2H^+ | H_2) = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 3 = -0,0177 \text{ В.}$$

*Відповідь:* при рН = 3  $\varphi(2H^+ | H_2) = -0,0177 \text{ В}$ .

*Електроди другого роду* складаються з металу, покритого нерозчинним осадом його сполуки (солі або гідроксиду) і зануреного у розчин, який містить такі ж аніони, як і осад. До них належать, наприклад, каломельний електрод і хлоросрібний електрод.

Хлоросрібний електрод складається зі срібного дротика, покритого шаром хлориду срібла, який занурено у розчин калій хлориду (рис. 4). Електролітичний контакт із зовнішнім розчином відбувається крізь гніт з азбесту.

Схема хлоросрібного електроду:  $Ag, AgCl | KCl$ . Він оборотний відносно аніону  $Cl^-$  згідно з реакціями:



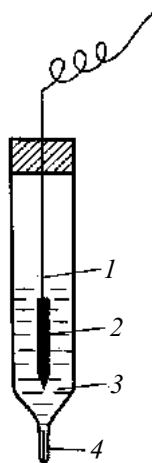
Потенціал хлоросрібного електроду визначається за формулою

$$\varphi_{xc} = \varphi_{xc}^0 - 0,059 \lg[Cl^-].$$

Його величина залежить від концентрації (активності) хлорид-іонів. Звичайно використовують дві концентрації солі  $KCl$ : 0,1 моль/л та 1,0 моль/л, при яких потенціал відповідно дорівнює 0,29 В і 0,238 В.

Рис. 4. Хлоросрібний електрод:

1 – срібний провідник; 2 – шар  $AgCl$ ; 3 – розчин  $KCl$ ;  
4 – отвір для з'єднання з розчином, закритий азбестом



Електроди другого роду використовують як електроди порівняння, замість не дуже зручного водневого електрода. Вони відрізняються простотою виготовлення та зручністю використання.

До *окисно-відновних електродів* (або редокс-електродів), належать напівелементи, які складаються з інертного металу (платина, золото), зануреного у розчин, в якому містяться окиснена та відновна форма однієї і тієї ж речовини. Наприклад:



Атоми платини не беруть участь у електродному процесі, а є тільки переносниками електронів. Величина електродного потенціалу залежить від концентрацій окисної та відновної форм речовини:

$$\varphi(\text{Ox}|\text{Red}) = \varphi^0(\text{Ox}|\text{Red}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

$$\text{Наприклад, } \varphi(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = \varphi^0(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]};$$

$$\begin{aligned} \varphi(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+|\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) &= \varphi^0(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+|\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) + \\ &+ \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \end{aligned}$$

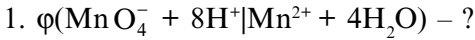
Стандартні окисно-відновні потенціали зведені у таблиці й також визначаються за водневою шкалою, тобто порівнюються з потенціалом стандартного водневого електрода. Вони характеризують здатність системи функціонувати в якості окисника або відновника. Чим більше позитивне значення ОВ потенціалу, тим сильнішим окисником є система. Знак (–) означає, що самовільно відбувається процес відновлення, знак (+) – процес окиснення. Наприклад:

| електрод                               | електродні процеси                                                | $\varphi$ , В | самовільний процес                                              |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------|
| Pt, Cr <sup>3+</sup>  Cr <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> + 1 $\bar{e}$ $\leftrightarrow$ Cr <sup>2+</sup> | –0,41         | Cr <sup>2+</sup> – 1 $\bar{e}$ $\rightarrow$ Cr <sup>3+</sup> ; |
| Pt, Sn <sup>4+</sup>  Sn <sup>2+</sup> | Sn <sup>4+</sup> + 2 $\bar{e}$ $\leftrightarrow$ Sn <sup>2+</sup> | +0,15         | Sn <sup>4+</sup> + 2 $\bar{e}$ $\rightarrow$ Sn <sup>2+</sup> . |



**Приклад 3.** Розрахувати потенціал окисно-відновного манганового електрода, якщо концентрації перманганат-іона та іона  $Mn^{2+}$  дорівнюють одиниці, а рН розчину дорівнює трьом.

*Розв'язання*



Використовуємо значення стандартного потенціалу, взятого з таблиць, і рівняння Нернста для окисно-відновних електродів:

$$\varphi^0(MnO_4^- + 8H^+ | Mn^{2+} + 4H_2O) = 1,55 \text{ В};$$

$$\begin{aligned} \varphi(MnO_4^- + 8H^+ | Mn^{2+} + 4H_2O) &= \varphi^0(MnO_4^- + 8H^+ | Mn^{2+} + 4H_2O) + \\ &+ \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1,55 + \frac{1 \cdot [10^{-3}]^8}{1} \lg \frac{0,059}{5} = 1,55 + \lg 10^{-24} = \\ &= 1,55 - 0,28 = 1,27 \text{ В}. \end{aligned}$$

*Відповідь:* потенціал манганового електрода у розчині з рН = 3 дорівнює 1,27 В.

Використання розрахунку ЕРС для окисно-відновних елементів дає можливість визначити напрямки окисно-відновної реакції незалежно від того, хімічним або електрохімічним шляхом вона йде. Вважається, що відновна реакція відповідає анодному процесу, а реакція окиснення – катодному. Тоді  $ЕРС = \varphi_{кат} - \varphi_{ан} = \varphi_{окис} - \varphi_{від} > 0$ . Приклад наведений у темі "Окисно-відновні реакції".

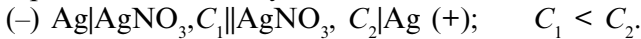
### ***Типи гальванічних елементів та їх розрахунки***

Гальванічні елементи поділяють на хімічні та концентраційні. У хімічних елементах рушійною силою процесу та джерелом електричної енергії є хімічна реакція. Їх ЕРС залежить від хімічної природи речовин і їх активностей у розчині. Прикладами хімічних ланцюгів є системи з електродів першого та другого роду, акумулятори, окисно-відновні елементи.

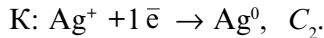
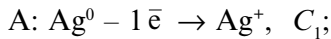
Концентраційні елементи складаються з двох електродів однакової хімічної природи, які відрізняються лише концентрацією розчинів. Рушійною силою процесу та джерелом електричної енергії є вирівнювання концентрацій речовин у електролітах обох електродів, яке відбувається електрохімічним шляхом, а не за рахунок дифузії. Як тільки концентрації іонів у електролітах стануть дорівнювати одна одній, гальванічний елемент перестає діяти, тому

що його ЕРС = 0. На електродах відбувається одна й та ж реакція, але у різних напрямках, тобто відбувається перенос речовини з одного електрода на інший.

Прикладом може бути такий елемент:



На першому електроді – аноді, де концентрація електроліту нижча, метал розчиняється, його катіони переходять у розчин. На другому електроді – катоді, де концентрація електроліту вища, катіони металу будуть осаджуватися:



Сумарна реакція має вигляд  $\text{Ag}^0 - 1 \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^+$ .

$$\text{ЕРС} = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi^0 + 0,059 \lg C_2 - \varphi^0 - 0,059 \lg C_1 = 0,059 \lg(C_2/C_1).$$

Загалом, формула для розрахунку ЕРС у концентраційних колах має вигляд

$$E = 0,059/n \cdot \lg(C_2/C_1).$$

Для розрахунку гальванічних елементів необхідно виконати наступні дії:

розрахувати значення потенціалів обох електродів;

визначити катод і анод;

записати схему гальванічного елемента та вказати напрямок електричного струму;

записати електродні процеси;

розрахувати ЕРС елемента;

розрахувати  $\Delta G^0$  та  $A_{\text{макс}}$ .

**Приклад 4.** Розрахувати гальванічний елемент, складений з цинкової пластини, зануреної у розчин цинк сульфату з концентрацією  $10^{-3}$  моль/л, та залізної пластини, зануреної у розчин ферум хлориду з концентрацією  $10^{-1}$  моль/л.

*Розв'язання*

1.  $\varphi(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})$ ,  $\varphi(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$  – ?

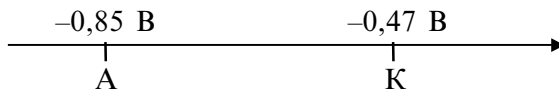
В таблиці стандартних потенціалів знайдемо значення стандартних електродних потенціалів систем  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0$  та  $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0$  і розрахуємо потенціали окремих електродів за рівнянням Нернста:

$$\varphi^0(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ В}.$$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) = \varphi^0(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) + (0,059/2)\lg C(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 + (0,059/2)\lg 10^{-3} = -0,76 + (-0,09) = -0,85 \text{ В.}$$

$$\varphi(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) = \varphi^0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) + (0,059/2)\lg [\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + (0,059/2)\lg 0,1 = -0,44 + 0,03(-1) = -0,47 \text{ В.}$$

2. Визначення катода та анода:

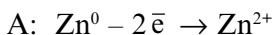


Цинковий електрод буде анодом, оскільки має більш від'ємний потенціал, залізний електрод буде катодом (більша алгебраїчна величина потенціалу).

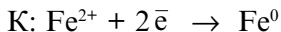
3. Схема гальванічного елемента та напрямок електричного струму:



4. Електродні процеси:



на цинковому електроді відбувається процес окиснення цинка;



на залізному електроді відбувається відновлення заліза.

5. ЕРС – ?

$$E = \varphi(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) - \varphi(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0), = -0,47 - (-0,85) = 0,38 \text{ В.}$$

6.  $\Delta G^0$  – ?

$$\Delta G^0 = -nEF = -2 \cdot 0,38 \cdot 96500 = -73340 \text{ Дж/моль.}$$

Відповідь: ЕРС елемента дорівнює 0,38 В,  $\Delta G^0 = -73340$  Дж/моль.

### Питання та задачі

1. Що називається електродом? Які реакції відбуваються на ньому?

2. Що відбудеться, якщо активний або неактивний метал занурити у розчин власної солі?

3. Дати визначення поняттям "потенціал" і "стандартний потенціал"? Як вони експериментально вимірюються та розраховуються?

4. Дати схему та пояснити дію водневого електрода.

5. Які типи електродів ви знаєте?

6. Яка формула встановлює залежність значення електродного потенціалу від концентрації електроліту?

7. Дайте визначення поняттю "гальванічний елемент". З чого він складається?

8. Охарактеризуйте катоди та аноди в гальванічному елементі.

9. Наведіть умови оборотності гальванічного елемента. При якому його стані виконуються умови  $-\Delta G^0 = A_{\max} = nEF$ ?

10. Що таке ЕРС гальванічного елемента та за якою формулою розраховується ця характеристика?

11. Які типи гальванічних елементів ви знаєте? Чим вони відрізняються?

12. Скласти схеми гальванічних елементів, в одному з яких мідь була б анодом, а у другому – катодом. Написати рівняння реакцій, які відбуваються на електродах при роботі цих гальванічних елементів та розрахуйте ЕРС, використавши стандартні значення потенціалів.

13. Гальванічний елемент складається зі срібного електрода, зануреного у 1 M розчин  $\text{AgNO}_3$ , та стандартного водневого електрода. Визначити його ЕРС. Написати електродні та сумарну реакції, які відбуваються в гальванічному елементі.

14. Напишіть схему концентраційного гальванічного елемента, складеного з цинкових електродів. Концентрація іонів цинку в розчинах дорівнює відповідно 0,1 та 0,5 моль/л. Розрахувати ЕРС та максимально корисну роботу, яку виконує цей гальванічний елемент.

15. У якому напрямку будуть рухатись електрони у зовнішньому колі наступних гальванічних елементів: а)  $\text{Mg}|\text{Mg}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ ; б)  $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ ; в)  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$ , якщо всі розчини електролітів одномолярні? Розрахуйте ЕРС цих елементів.

## Лабораторна робота № 11

### ЕЛЕКТРОЛІЗ

*Електролізом* називається сукупність процесів, які відбуваються в електроліті при проходженні електричного струму. При електролізі електрична енергія перетворюється у хімічну. Цей процес проходить у електролізері – пристрої, який складається з

джерела постійного струму, амперметра, вольтметра та електродів, занурених у розчин або розплав електроліту, який знаходиться в електролізній ванні (рис. 5).

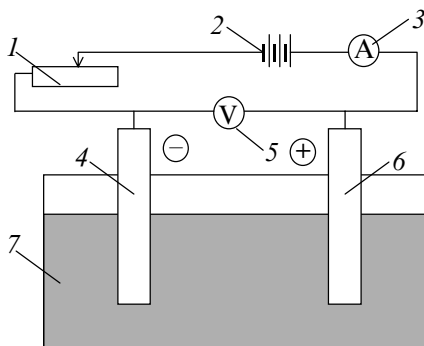


Рис. 5. Схема приладу для проведення електролізу:

- 1 – регулятор напруги (реостат);
- 2 – зовнішнє джерело струму;
- 3 – амперметр; 4 – катод; 5 – вольтметр;
- 6 – анод; 7 – електролізна ванна з розплавом або розчином електроліту

У гальванічних елементах внаслідок процесів окиснення та відновлення, анод самовільно заряджається негативно, а катод – позитивно.

При електролізі за допомогою зовнішнього джерела струму забезпечується зворотний процес і анод примусово заряджається позитивно, а катод – негативно.

Матеріали катода й анода повинні відповідати певним вимогам. Катод мусить бути інертним (тобто не реагувати зі складовими електроліту) і вплив його речовини на катодну реакцію повинен бути мінімальним. Анод може бути інертним і активним. Інертні аноди виготовляють із благородних металів (Pt, Pd), нежвавючих сталей, графіту.

Для забезпечення процесу електролізу необхідно, щоб зовнішня ЕРС була більшою, ніж ЕРС відповідного гальванічного елемента. Ця різниця витрачається на переборювання опору зовнішнього та внутрішнього кіл. Мінімальна напруга, при якій відбувається процес електролізу називається *напругою розкладу* ( $U_{\text{розк}}$ ).

**Поляризація електродів** – це зміщення потенціалу електродів від рівноважних значень при проходженні крізь електрохімічну систему електричного струму (відбувається при електролізі та у гальванічних елементах). Існує два типи поляризації – концентраційна та електрохімічна.

Концентраційна поляризація зумовлена тим, що швидкість

дифузії гідратованих іонів менша, ніж швидкість електрохімічних процесів. Цю поляризацію можна зменшити перемішуванням і нагріванням.

Електрохімічна поляризація пов'язана з виникненням гальванічного елементу, ЕРС якого направлена протилежно зовнішній ЕРС, що зумовлює процес електролізу.

Катодна поляризація зміщує потенціал катоду до більш негативних значень, анодна поляризація зміщує потенціал аноду до більш позитивних значень.

При електролізі процеси поляризації залежать, крім швидкостей руху іонів у електролітах та електронів у провідниках, дифузії гідратованих іонів та електрохімічних процесів, ще й від густини струму на електродах. Густина струму  $i(D)$  – це відношення величини струму, який подається в електролізну ванну, до площі поверхні електрода:

$$i(D) = I/S \text{ А/дм}^2.$$

Чим більша густина струму, тим більша поляризація. Для зменшення електрохімічної поляризації реальну площу поверхні збільшують, використовуючи пористі та губчасті електроди.

У загальному випадку  $i_{\text{кат}} \neq i_{\text{ан}}$ , тому що найчастіше площі катоду та аноду не дорівнюють одна одній, а до електролізу надходить струм певної величини. Залежності потенціалів електродів від густини струму відображаються на поляризаційних кривих, вигляд яких може значно змінюватися при зміні умов електролізу, особливо при наявності домішок інших електролітів.

*Перенапрягою* потенціалу електрода, або просто перенапрягою  $\eta$  називається різниця потенціалів поляризованого електрода та електрода в рівноважному стані при даній густині струму:

$$\eta = \varphi_i - \varphi_{\text{рівн}}.$$

Катодна перенапряга завжди має знак мінус, анодна – знак плюс.

Особливе значення має перенапряга відновлення водню, тому що у водному розчині завжди є іони водню. Вона залежить від матеріалу електрода та стану його поверхні, значення рН, температури. Для деяких електродів вона досягає  $-2,0 \text{ В}$  ( $\varphi^0(2\text{H}^+|\text{H}_2) = 0$ ). Найменша вона на губчастому платиновому електроді ( $\varphi_i = \varphi_{\text{рівн}}$ ).

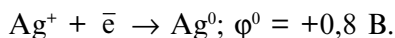
За умови відновлення на електроді тієї ж природи та при неве-

ликих значеннях густини струму для більшості іонів металів перенапряга незначна й  $\varphi_i = \varphi_{\text{рівн}}$ .

**Процеси на електродах.** Порядок розряду іонів на електродах залежить від  $\varphi_i$ , тобто від значення рівноважного (за стандартних умов – стандартного) потенціалу та від перенапряги. На катодах у першу чергу відновлюються катіони з більшим значенням електродного потенціалу та з найменшим негативним значенням перенапряги. На анодах спочатку окиснюються іони з меншим значенням потенціалу та з найменшим позитивним значенням перенапряги. Якщо немає значень перенапряги відділення конкретного іону, можна орієнтовно користуватися значенням стандартного електродного потенціалу.

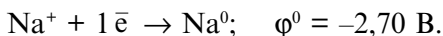
**Процеси на катодах.** При електролізі кислот, солей і основ на катодах відновлюються катіони металів і водню (з води або кислот) за наступними правилами:

метали, які стоять у ряді напруг після водню, завжди відновлюються з водних розчинів та розплавів у порядку зменшення їх потенціалів:

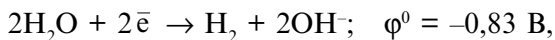


У випадку відновлення металів на металічних електродах тієї ж природи можна використовувати стандартні значення потенціалів;

метали, які стоять у ряді напруг до алюмінію включно, відновлюються тільки з розплавів:



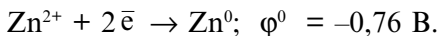
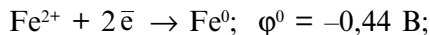
З водних розчинів замість них відновлюється водень, тому що потенціал реакції відновлення металів значно менший від потенціалу відновлення водню:



або в кислих середовищах  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ ;  $\varphi_i = 0,00 \dots -0,41 \text{ В}$  при  $\text{pH} = 1 \dots 7$ ;

метали, які стоять у ряді напруг від алюмінію до водню, теоретично можуть відновлюватись на катоді разом із воднем. У більшості випадків реакцію відновлення водню можна довести до мі-

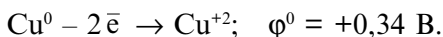
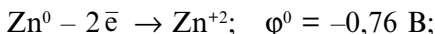
німуму збільшенням перенапруги іонів водню:



**Процеси на анодах.** На анодах відбуваються процеси окиснення відновників у порядку збільшення їх потенціалів. Тому спочатку відбуваються процеси, які характеризуються найменшим значенням потенціалів.

Ці процеси відбуваються згідно з наступними правилами.

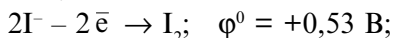
1. Розчинні аноди окиснюються з утворенням відповідних іонів металів:



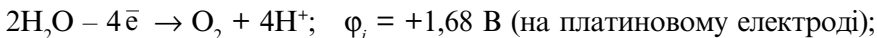
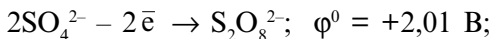
Це пояснюється тим, що більшість металів мають менший потенціал окиснення, ніж іони-відновники, які є в електроліті.

2. На нерозчинних анодах (Pt, Pd, C), потенціал яких достатньо великий, відбувається процес окиснення компонентів електроліту згідно зі значеннями потенціалів реакцій:

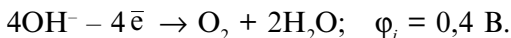
якщо у електроліті є аніони безкисневих кислот, вони окиснюються у першу чергу (крім іонів  $\text{F}^-$ ):



якщо у розчині є іони кисневмісних кислот, то вони не окиснюються на аноді внаслідок великого значення їх електродних потенціалів; замість них на аноді окиснюються молекули води з виділенням кисню:



у випадку лужного середовища (наявність іонів  $\text{OH}^-$ ) проходить реакція окиснення гідроксид-іонів:

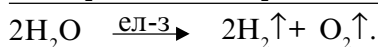
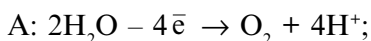
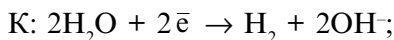




Наведемо декілька прикладів.

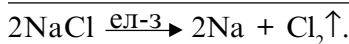
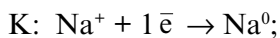
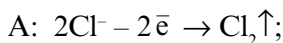
*Електроліз води* (інертні електроди, склад електроліту –  $\text{H}_2\text{O}$ )

Дистильована вода електролізу не піддається, тому що є дуже слабким електролітом. Звичайна вода (водопровідна, природна) містить домішки солей, що підвищують її електропровідність і вона легко розкладається:



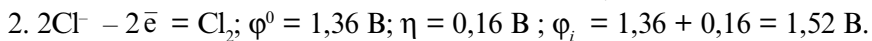
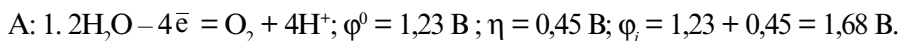
При електролізі води на катоді відновлюється водень, на аноді виділяється кисень. У прикатодному шарі електроліта (католіті) утворюється слабколужне середовище, у прианодному шарі (аноліті) – слабкокисло середовище. Якщо відокремити католіт і аноліт, можна отримати слабколужну воду, яку в народі називають "живою" внаслідок вираженої регенеруючої здатності та слабкокислу воду, яку називають "мертвою", тому що вона має антисептичні властивості. Електролітичний розклад води – це промисловий спосіб отримання водню та кисню.

*Електроліз розплаву NaCl* (платинові електроди, в електроліті є іони  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$ ):



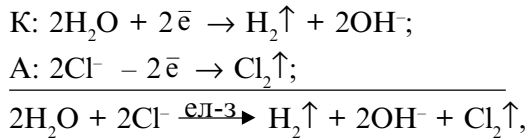
При електролізі розплаву  $\text{NaCl}$  на катоді утворюється металічний натрій, на аноді – газоподібний хлор. Цей процес є прикладом промислового добування галогенів і активних металів.

*Електроліз розчину NaCl* (платинові електроди, в електроліті є іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  та молекули води). На аноді можливі два процеси:



У даному випадку на аноді будуть окиснюватися іони хлору,

тому що реальний потенціал окиснення хлору менший, ніж потенціал окиснення води:

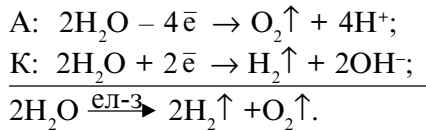


або у молекулярному вигляді



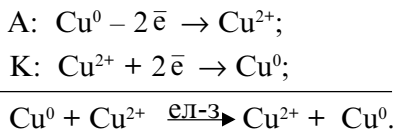
В цьому процесі на катоді буде виділятися водень, на аноді – хлор, у розчині залишиться NaOH. При випаровуванні води добувають кристалічний луг NaOH (промисловий спосіб добування лугів).

*Електроліз розчину Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (інертні аноди, склад електроліту: H<sub>2</sub>O, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>):*



В результаті електролізу цієї солі буде відбуватися розкладення води, а концентрація солі зростатиме

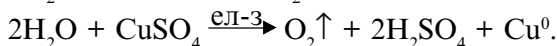
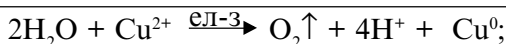
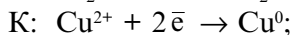
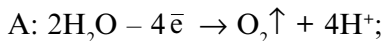
*Електроліз солі CuSO<sub>4</sub> з розчинними мідними анодами (склад електроліту – Cu<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O):*



В результаті електролізу мідний анод розчиняється, на катоді відновлюється мідь, тобто відбувається перенос речовини міді з аноду на катод. Таким чином в промисловості добувається чиста (рафінована) мідь. Анодами є пластини чорнової (забрудненої) міді, катодами – пластини з рафінованої міді. У процесі електролізу

мідь з анодів поступово відкладається на катодах, а домішки залишаються у розчині.

*Електроліз солі  $\text{CuSO}_4$  з нерозчинними анодами* (склад електроліту –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ):

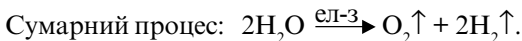
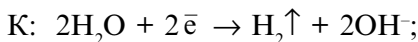
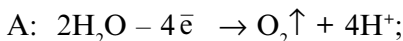


В цьому процесі відбувається виділення міді на катоді, кисню – на аноді, а у розчині утворюється сульфатна кислота.

**Приклад 1.** Описати процеси на електродах при електролізі розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

*Розв'язання*

Електроліз розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (склад електроліту:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ):



В результаті електролізу цієї солі буде відбуватися розклад води і концентрація солі буде зростати, тому що з водних розчинів  $\text{K}^+$  не буде відновлюватись внаслідок великого від'ємного потенціалу, а іони  $\text{SO}_4^{2-}$  не будуть окиснюватися, тому що мають потенціал більший ( $\varphi_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}|\text{2SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ В}$ ), ніж потенціал розкладу води до  $\text{O}_2$  та  $\text{H}^+$  ( $\varphi_0(\text{O}_2 + 4\text{H}^+|\text{2H}_2\text{O}) = 1,68 \text{ В}$ ).

**Кількісні характеристики електролізу. Закони Фарадея**

*Перший закон Фарадея.* Маса речовини, яка перетворюється на електродах, пропорціональна кількості електрики струму, що пройшла крізь розчин або розплав електроліту:

$$m = kQ,$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорціональності, який називається електрохімічним еквівалентом перетвореної речовини,  $Q$  – кількість електрики,  $Q = It$ .

*Другий закон Фарадея.* Математичний вираз його такий:

$$m = M_E It / F,$$

де  $m$  – маса перетвореної речовини, г;  $M_E$  – молярна маса хімічного еквівалента речовини ( $M_E = M/n$ ,  $M$  – молярна маса речовини,  $n$  – кількість електронів у сумарному окисно-відновному процесі);  $I$  – величина сили струму, А;  $t$  – тривалість електролізу, секунди або години;  $F$  – число Фарадея, 96500 Кл/моль (якщо час виражений у секундах), або 26,5 А·год/моль (якщо час виражений у годинах).

Крім головного процесу, при проходженні електричного струму крізь електроліт відбувається багато побічних процесів. Частка кількості електрики, яка використовується для добування певного продукту, характеризується виходом за струмом. Вихід за струмом – це відношення кількості практично одержаної речовини та кількості теоретично розрахованої речовини згідно з законом Фарадея:

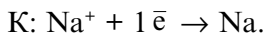
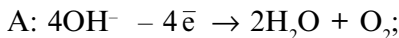
$$\eta = m_{\text{пр}} / m_{\text{теор}}.$$

При відновленні таких металів як цинк, мідь, залізо  $\eta$  досягає величини 95...98 %.

**Приклад 2.** Визначити час, необхідний для добування 1 кг металічного натрію при електролізі розплаву натрій гідроксиду при силі струму 2500 А. Вихід за струмом ( $\eta$ ) дорівнює 35 %. Визначити добутий об'єм кисню.

*Розв'язання*

1. Процеси на електродах (склад електроліту:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ).



2.  $t$  – ?

Закон Фарадея:  $m = M_E It / F$ ,  $t = mF / M_E I$ ,  $M_E(\text{Na}) = 23$  г/моль. З урахуванням виходу за струмом

$$t = mF / \eta M_E I;$$

$$t = (1000 \cdot 96500) / (0,35 \cdot 23 \cdot 2500) = 4795 \text{ с} = 1 \text{ год } 20 \text{ хв.}$$

3.  $V(\text{O}_2)$  – ?

$V(\text{O}_2) = V_E I t \eta / F$ , де  $V_E$  – молярний об'єм еквівалента кисню.

$V_E = 5,6$  л/моль.

$V(\text{O}_2) = (5,6 \cdot 2500 \cdot 4795 \cdot 0,35) / 96500 = 243,5$  л.

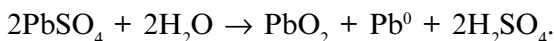
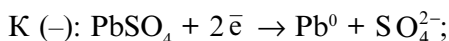
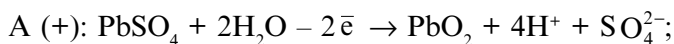
Відповідь:  $t = 1$  год, 20 хв;  $V(\text{O}_2) = 243,5$  л.

### Використання електрохімічних процесів у промисловості

Акумулятори – це оборотні гальванічні елементи. Речовини електродів і електролітів підбирають так, щоб при електролізі оборотність досягалась найменшими збитками енергії на побічні процеси та виділення теплоти. Цим вимогам відповідають кілька електрохімічних систем.

Найпоширеним із акумуляторів є свинцевий або кислотний. Він складається з двох свинцевих решіток (електродів). До зарядження вічки решіток заповнюють пастою з  $\text{PbO}$  і гліцерину (як зв'язуюче). Оксид свинцю реагує з розчином сульфатної кислоти (30 %), в який занурено електроди, з утворенням нерозчинного плюмбум сульфату:  $\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Акумулятор *заряджають*, приєднавши його до джерела постійного електричного струму. При зарядженні відбувається процес електролізу й електрична енергія перетворюється на хімічну:

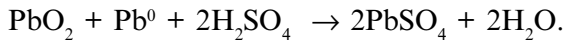
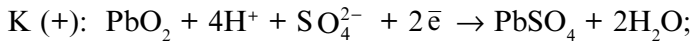
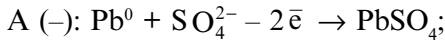


Під час пропускання постійного струму крізь цю систему на позитивному електроді (аноді)  $\text{Pb}^{2+}$  окиснюється з утворенням  $\text{PbO}_2$ , на негативному електроді (катоді)  $\text{Pb}^{2+}$  відновлюється з утворенням  $\text{Pb}$ .

Заряджений акумулятор можна зараз же використовувати як гальванічний елемент. Схема його така:



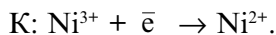
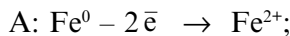
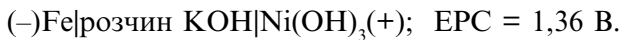
Під час *розрядки* акумулятора на електродах проходять відповідні оборотні процеси і хімічна енергія перетворюється на електричну:



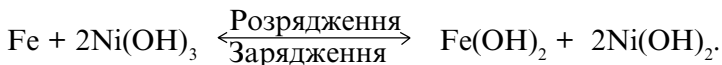
Його ЕРС відрізняється стабільністю і дорівнює 2,001 В. Ступінь розрядження акумулятора визначають за зменшенням густини кислоти, оскільки її концентрація внаслідок утворення  $\text{PbSO}_4$  зменшується. При зменшенні ЕРС до 1,85 В акумулятор заряджають знов.

Ці акумулятори дуже широко використовуються у промисловості ( $\approx 90\%$  від загальної кількості вироблених пристроїв).

До лужних акумуляторів належать залізно-нікелевий, кадмієво-нікелевий, срібно-цинковий. Електролітом є 20...30%-й розчин КОН або LiOH. Схема його така:

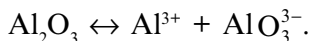


Принцип дії залізно-нікелевого акумулятора також можна виразити рівнянням



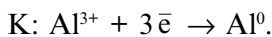
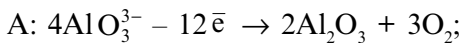
При порушенні герметичності акумуляторів речовини електродів та електролітів потрапляють у навколишнє середовище, що призводить до його забруднення, тому ці джерела струму екологічно небезпечні.

*Добування алюмінію.* Алюміній добувають електролізом розплавленої суміші глинозему та кріоліту ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ) при температурі 1000 °С. Кріоліт додають для підвищення електропровідності та для зниження температури розплаву. Глинозем при цій температурі дисоціює на іони:



Анодами є товсті графітові стержні, катодом – залізний кор-

пус ванни, футерований графітом. Електродні процеси такі:



*Гальванопластика* – процес виготовлення точних копій виробів з металів, пластмас шляхом нанесення електрохімічного покриття, яке легко відокремлюється від основи. Гальванопластика широко застосовується при виготовленні матриць у поліграфії, прес-форм, фольги, ювелірних виробів, копій скульптур, гравюр, деталей машин складної конфігурації тощо. Товщина осадженого металу коливається від 0,1 до 10,0 мм.

Процес гальванопластики складається з кількох операцій: виготовлення оригіналів, нанесення електропровідного шару, електродолізу та відділення форми від покриття.

*Гальваностегія* – процес нанесення металевого покриття на метали шляхом електродолізу. В основному ці покриття наносяться з декоративною метою або з метою захисту металів від корозії і будуть розглядатися у відповідному розділі. Основна різниця обох процесів полягає в тому, що у гальванопластичі покриття відокремлюють від основи, а у гальваностегії покриття повинно міцно з'єднуватися з основою.

### Питання та задачі

1. Що називається електродолізом?
2. Які бувають типи поляризації?
3. Чим зумовлена концентраційна поляризація?
4. Від чого залежить електрохімічна поляризація?
5. Що таке перенапряга і як вона впливає на потенціал конкретної реакції?
6. Поясніть, чому особливе значення має перенапряга виділення водню для електродолізу водних розчинів і від чого вона залежить.
7. Сформулюйте правила відновлення на катодах. Від чого залежать ці процеси?
8. Сформулюйте правила окиснення на катодах. Які процеси

можуть відбуватися на розчинних і нерозчинних анодах? Чим вони зумовлені?

9. Записати схеми електролізу наступних розплавів:  $KCl$ ,  $NaBr$ ,  $MgCl_2$ ,  $RbI$ .

10. Записати схеми електролізу наступних розчинів з нерозчинними анодами:  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $NiBr_2$ ,  $FeCl_2$ , суміш  $Na_2SO_4$  та  $CuI_2$ .

11. Записати схеми електролізу наступних розчинів із розчинними анодами:  $FeCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $NiSO_4$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $AuCl_3$ .

12. Крізь розчин  $ZnCl_2$  пройшло 96500 Кл електрики. При цьому маси виділених цинку та хлору відповідно дорівнюють 19,61 та 6,20 г. Записати електродні процеси та розрахувати вихід за струмом.

13. При електролізі солі двовалентного металу струмом силою 1 А протягом 1 год виділилось на катоді 2,219 г металу. Визначити цей метал.

14. При пропусканні струму протягом 9 хв крізь кулонометр, який містить розведений розчин  $H_2SO_4$ , виділилося 0,06 г гримучого газу  $2H_2 + O_2$ , виміряного при температурі  $20\text{ }^\circ\text{C}$  та тиску 99708 Па. Навести повну схему електролізу розчину  $H_2SO_4$  та визначити силу струму.

## Лабораторна робота № 12

### КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

*Корозія металів* – це самовільний процес їх руйнування внаслідок фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Корозійний процес відбувається на поверхні поділу метал–газ або метал–розчин, тобто є гетерогенним процесом.

Корозійні процеси класифікуються залежно від механізму реакції, умов перебігу процесів та характеру корозійних порушень.

В залежності від механізму реакції корозія може бути хімічною та електрохімічною. Біохімічна корозія відбувається електрохімічним шляхом.

В залежності від умов перебігу процесів корозія буває газо-



вою, атмосферною (руйнування металів у повітрі), ґрунтовою, електролітною та неелектролітною, під дією зовнішніх блукаючих струмів, структурною (при наявності домішок у метали), контактною (при контакті металів з різними потенціалами).

В залежності від характеру корозійних порушень корозію поділяють на суцільну рівномірну (1) або нерівномірну (2) та місцеву (3) (рис. 6). У свою чергу місцева корозія може бути точковою, плямистою, виразковою (4), міжкристалічною (5), селективною, з розтріскуванням (6) та ін.

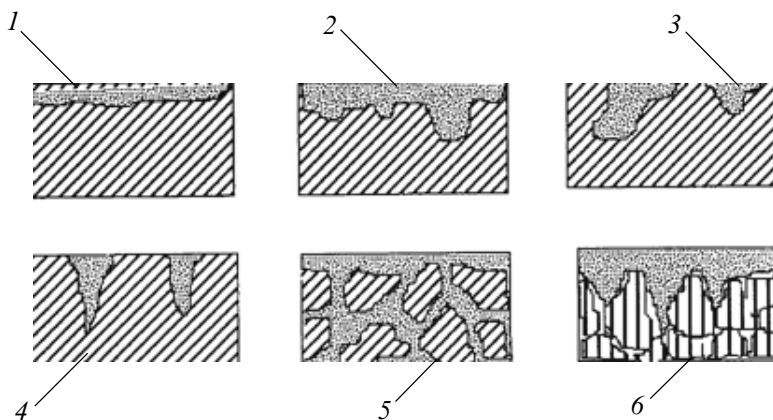


Рис. 6. Види корозійних порушень

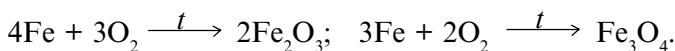
**Хімічна корозія** – це процес самовільного руйнування металів внаслідок хімічної взаємодії з зовнішнім середовищем, при якому окиснення та відновлення відбувається одночасно. Хімічна корозія найчастіше спостерігається в сухих газах ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$  та ін.) та неелектролітах (мастилах, мазуті, бензинах та інших видах палив, розплавленій сірці, рідкому  $HF$  та ін.).

Газова корозія є більш поширеною та відбувається при високих температурах у двигунах внутрішнього згорання, турбінах, ракетних двигунах, у процесах термічної обробки металів тощо. Спочатку гази адсорбуються на поверхні металів, далі відбувається їх хімічна взаємодія та утворюються продукти корозії – оксидні або сольові плівки. Якщо плівка має захисні властивості, процес корозії гальмується. За умов  $2,5 < V_{MeO}/V_{Me} > 1$  (де  $V_{MeO}$  і

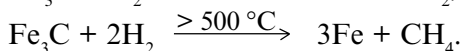
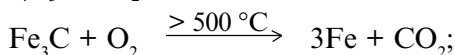
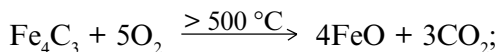
$V_{Me}$  – об'єми плівки та металу відповідно) плівки вважаються суцільними та міцними, мають добре зчеплення з металом, еластичні. Якщо це відношення більше 2,5, то внаслідок значних внутрішніх напружень плівка розтріскується, відшаровується від поверхні металу та втрачає захисну дію.

При високотемпературній взаємодії заліза, сталей і чавунів з газовими окисниками та продуктами згоряння палив мають місце різні процеси: окиснення заліза; окиснення та вилучення карбону (декарбонізація), виникнення водневої крихкості сталей; окиснення, декарбонізація та зростання чавунів.

При високих температурах залізо окиснюється й покривається шаром окалини, до складу якої входять магнетит  $Fe_3O_4$  та гематит  $Fe_2O_3$ :

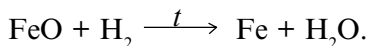
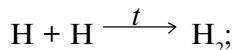


Окиснення карбону і декарбонізація сталей відбувається за рівняннями:



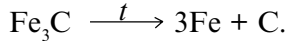
Сполуки  $Fe_4C_3$  (карбід) і  $Fe_3C$  (цементит) входять до складу сталей і чавунів. Внаслідок цих процесів поверхневий шар втрачає карбон, що впливає на експлуатаційні властивості деталей та споруд: зменшується поверхнева твердість і стійкість до механічних навантажень.

Воднева крихкість зумовлена утворенням молекулярного водню з атомарного, розчиненого в металі, яка відбувається при високих температурах. При цьому утворюється газ і пара води:



Це явище сприяє виникненню великого тиску в об'ємах металу, появі мікропор, які зменшують його міцність. Найменше піддаються водневій крихкості хромисті сталі та аустенітні хромонікелеві сталі.

*Зростанням чавунів* називають помітне збільшення розмірів чавунних деталей (до десятків відсотків) зі значним погіршенням міцності. Таке явище зумовлено окисненням цементиту по границях зерен з утворенням включень графіту (графітизацією чавуна) та відповідним збільшенням об'єму:



Існують марки чавуну, які мало піддаються зростанню. До них відноситься силаль (5...10 % Si), ніхросилаль (містить нікель і хром) та ін. Білий чавун менше піддається зростанню, ніж сірий.

Корозія у неелектролітах досліджена для середовищ рідких палив. Самі вуглеводні при відсутності води не активні до металів і не руйнують їх. Корозійними компонентами палив є сполуки сірки: гідроген сульфід  $\text{H}_2\text{S}$ , карбон сульфід  $\text{CS}_2$ , тіофени та ін. Нафта різних копалин містить від 0,01 до 5 % сполук цього елемента. Наявність сполук сірки призводить до міжкристалічної корозії. Чим важча фракція перегонки нафти, тим більше там сірки, тому мазут викликає значно більшу корозію, ніж бензини та гаси. Підвищення температури та невелика кількість води значно активізують процес.

На процес корозії дуже впливають продукти згоряння палива. Зола містить понад 30 елементів, серед яких Na, V, Fe, Ca, Si, Ni, Cu. Найбільшу агресивність мають сполуки натрію та ванадію, які утворюють комплексні сполуки з низькими температурами плавлення. Ці сполуки розчиняють захисні оксидні плівки та сприяють розвитку "ванадієвої корозії". При згорянні важких палив із високими температурами кипіння утворюється також  $\text{V}_2\text{O}_5$ , який є каталізатором процесів окиснення.

Швидкість газової корозії залежить від зовнішніх і внутрішніх факторів. До зовнішніх відносять температуру, тиск, склад газового середовища та ін. Зі зростанням температури швидкість окиснення заліза й сталі сильно зростає. На швидкість корозії також впливає наявність кисню, сірки, води. Насичення повітря парою води прискорює корозію у 2–3 рази.

Внутрішніми називають фактори, пов'язані з природою та структурою металу, характером обробки його поверхні, наявністю домішок у ньому. Так, збільшення концентрації карбону призводить до більш інтенсивного утворення  $\text{CO}_2$  і знижує корозію.

Наявність сірки, фосфору, нікелю, мангану майже не впливає на процес корозії. Наявність ванадію, молібдену, вольфраму сильно прискорює її внаслідок утворення легкоплавких летких оксидів, які руйнують захисну плівку основного металу; сильно зменшують газову корозію титан, мідь, кобальт, силіцій, алюміній та хром. Відомо, що грубо оброблена поверхня кородує значно інтенсивніше, ніж шліфована або полірована.

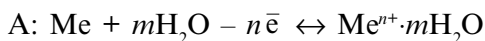
**Електрохімічна корозія** металів зумовлена електрохімічною взаємодією їх з електропровідним зовнішнім середовищем. Вона спостерігається, коли поверхня металу вкрита електролітом. Суттєвими ознаками цього процесу є самовільне руйнування металів внаслідок їх термодинамічної нестійкості в даних умовах і наявність електричного струму в процесі корозії, який є напрямленим переміщенням електронів від одної ділянки на поверхні металів до іншої.

Причинами утворення поверхні з різними потенціалами є неоднорідність твердої фази (сплави або мікрровключення інших металів), в тому числі й внутрішні механічні навантаження, контакт двох різних металів, неоднорідність рідкої фази (неоднаковий склад електроліту або неоднакова його концентрація у різних точках поверхні), неоднорідність фізичних умов (різні температури поверхні, змочування її, тощо).

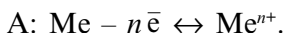
Основна відміна електрохімічної корозії від хімічної полягає в тому, що *електрохімічна корозія є результатом роботи короткозамкнених мікрогальванопар.*

Цей процес складається з трьох етапів: анодне розчинення ділянки з більш негативним значенням потенціалу; перенесення електронів з анодних ділянок на катодні; катодні процеси, які найчастіше є взаємодією електронів з компонентами електроліту.

Анодний процес у загальному виді описується рівнянням



або скорочено



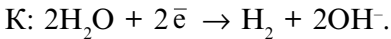
У корозійних процесах окисник має специфічну назву – *деполяризатор*, а процес відновлення окисника – *деполяризацією*. У корозії деполяризаторами найчастіше бувають кисень повітря,

вода та іони водню, які відновлюються на катодних ділянках. Наприклад:



К:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  (киснева деполяризація, нейтральне середовище);

К:  $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (киснева деполяризація, кисле середовище);



Киснева деполяризація зустрічається найчастіше у природі й відбувається при атмосферній корозії (у вологому повітрі), корозії в різних водах (морській, річній, водопровідній) та в ґрунтах.

Воднева деполяризація часто спостерігається в промислових процесах у кислому середовищі, при корозії в атмосфері промислових районів, насиченій  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  та ін. Іноді вона трапляється в природі при грозових розрядах і вулканічній діяльності.

Схема гальванічного елемента при корозії заліза у вологому повітрі, в якому є кисень та пара води буде така:



Між вертикальними рисками вказуються компоненти середовища, які беруть участь у корозійному процесі та утворюються внаслідок нього.

Крім електрохімічних реакцій, при яких утворюються первинні продукти корозії ( $\text{Me}^{n+}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ), корозія супроводжується протіканням вторинних хімічних процесів, наприклад, взаємодії іонів металу з гідроксид-іонами або аніонами кислотних залишків з утворенням вторинних продуктів корозії – гідроксидів, оксидів, солей. Плівки цих сполук можуть мати захисні властивості та впливають на подальший процес корозії.

Із сказаного вище випливає, що процеси при електрохімічній корозії аналогічні процесам у гальванічному елементі. Основна їх різниця полягає в тому, що у корозійному гальванічному елементі відсутнє зовнішнє коло: електрони в процесі корозії не виходять за межі металу. Хімічна енергія реакції не передається у вигляді роботи, а перетворюється на теплову.

*Термодинаміка та кінетика електрохімічної корозії*

*Швидкість корозії*, як і будь-якого хімічного процесу, вимірюється зміною концентрації речовин протягом взаємодії. Коро-

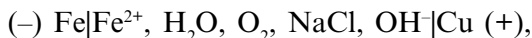
зія є гетерогенним процесом, тому її вимірюють зміною маси перетвореної речовини на одиниці поверхні (1 см<sup>2</sup>, 1 дм<sup>2</sup>). За законами Фарадея маса перетвореної речовини визначається за формулою  $m = M_E It / F$ . Враховуючи зміну маси на одиницю поверхні ділянок, маємо

$$m = M_E It / FS \quad \text{або} \quad m = M_E i_{\text{кор}} t / F,$$

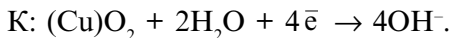
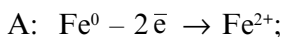
де  $i_{\text{кор}}$  – густина корозійного струму на катодних і анодних ділянках.

З цього рівняння можна зробити висновок, що швидкість корозії, перш за все, визначається природою металу та густиною корозійного струму. Наприклад, за рік, при однакової силі струму, корозійні втрати алюмінію складають 2,9 кг, а цинку – 10,7 кг.

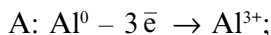
Інтенсивність процесів корозії залежить також від природи електроліта та концентрації розчинених у ньому речовин. Так, наявність іонів в ньому прискорює корозію, оскільки збільшується електропровідність розчину. Крім того, деякі іони впливають на кінетику процесів корозії. Катіони активних металів (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) не мають специфічного впливу на цей процес, а катіони малоактивних металів (Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>), які є окисниками, різко збільшують корозію заліза та алюмінію. Наприклад, при наявності іонів Cu<sup>2+</sup> відбувається реакція  $\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$ , утворюється корозійний гальванічний елемент



який спричиняє подальшу корозію заліза:



Особливо активують корозію аніони галогенів Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> та ін. Вони руйнують захисні оксидні плівки металів і полегшують доступ компонентів електроліту до поверхні металу. Наприклад, при корозії алюмінію у присутності хлорид-іонів захисна плівка оксиду алюмінію руйнується і він активно кородує:



Корозія, як самовільний процес, відбувається, якщо зміна енергії Гіббса  $\Delta G < 0$ . Ця величина пов'язана з ЕРС гальванічного елемента співвідношенням  $\Delta G = -nEF$ , тому можливість процесу корозії можна встановити визначенням знаку  $E$  (ЕРС): якщо електрорушійна сила корозійного елемента має позитивне значення, то корозія можлива. ЕРС корозійного елемента розраховується за формулою

$$E = \varphi_{\text{кат.пр}} - \varphi_{\text{ан}}.$$

де  $\varphi_{\text{кат.пр}}$  – потенціал катодного процесу;  $\varphi_{\text{ан}}$  – потенціал аноду.

У випадку утворення корозійних гальванічних елементів *потенціал катода не дорівнює потенціалу катодної реакції*. Знання потенціалів катода й анода необхідне тільки для визначення катодних і анодних ділянок, а *при розрахунку значення ЕРС треба брати до уваги потенціал катодного процесу* (деполяризації).

Потенціал реакції кисневої деполяризації залежить від умов процесу та перенапруги відновлення кисню на поверхні катода та коливається у межах 1,23...0,4 В. У розрахунках найчастіше приймають значення  $\varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) = +0,82$  В. Потенціал реакції водневої деполяризації змінюється у межах  $-0,81$ ...0 В. У розрахунках найчастіше приймають значення  $\varphi(2\text{H}^+|\text{H}_2) = -0,41$  В. Всі метали, алгебраїчна величина потенціалу яких менша цих значень, можуть кородувати з водневою або кисневою деполяризацією.

Корозія ніколи не відбувається за стандартними умовами, тому орієнтуватися на стандартні значення електродних потенціалів металів можна лише приблизно. Корозію характеризує так званий стаціонарний потенціал металу в даному середовищі. При досягненні стану рівноваги  $\Delta G = 0$ ,  $i_{\text{кат}} = i_{\text{анод}}$ . Цьому процесу відповідає самовільне розчинення металу при певному стійкому потенціалі. *Стаціонарним* (рівноважним) називається потенціал ( $\varphi^{\text{стац}}$ ), за якого швидкості катодного й анодного процесів при корозії металу за певних умов дорівнюють одна одній. Його неможливо розрахувати за рівнянням Нернста і визначається він тільки дослідним шляхом. У процесах корозії, як і в гальванічних елементах, на значення стаціонарного потенціалу впливають катодна й анодна поляризації. Вони виникають тому, що переміщення електронів відбувається швидше, ніж електродні реакції. Анодна поляризація зміщує потенціал анодних ділянок до більш позитивних значень і зумовлена уповільненням реакції окиснення та утворен-

ням оксидних плівок. Катодна поляризація зміщує потенціал у бік більш негативних значень і виникає внаслідок зменшення концентрації окисника в електроліті, зменшення швидкості відновлення, утворення газів на поверхні металів тощо. Особливо велике значення для цих процесів мають перенапруги процесів відновлення кисню та водню на катодах.

Для дослідження процесів поляризації вивчають поляризаційні криві, що виражають залежність потенціалів катодних і анодних ділянок від швидкості корозії (катодної й анодної густини струму). Явище поляризації є корисним у процесах корозії тому, що потенціали катодних і анодних ділянок зближуються, ЕРС корозійного гальванічного елемента зменшується і корозія уповільнюється.

Поляризація зумовлює явище *пасивації* металів, коли потенціали катодної й анодної ділянки зближуються настільки, що стають практично рівними. Під терміном "пасивність" розуміють такий стан металу, коли він практично не підлягає корозії. В цьому стані практично можливий процес анодного розчинення металів майже повністю гальмується. Багато металів, що мають велике практичне значення (алюміній, хром, нержавіючі сталі, нікель) характеризуються пасивним станом в атмосферних умовах. Залізо пасивується концентрованими сульфатною та нітратною кислотами (ці кислоти перевозять у залізних цистернах), розчинами нітратів, хроматів.

Пасивація зумовлена утворенням захисних плівок на поверхні металів – оксидних або сольових. Ці плівки ізолюють поверхню металу від корозійного середовища, перешкоджають дифузії реагентів, змінюють потенціал поверхні. Так само діють і легувальні домішки. Так, при збільшенні вмісту хрому в сталях близько 12 %, потенціал сталі становить +0,2 В, тобто хром переводить сталь у пасивний стан.

Для вимірювання реального стаціонарного потенціалу використовують гальванічний елемент, складений з електрода порівняння (наприклад, хлоросрібного) та електрода з дослідженого металу, зануреного в електроліт того ж складу, в якому відбувається процес корозії. Потім вимірюється ЕРС гальванічного елемента й за різницею потенціалів визначається невідомий потенціал електродної реакції.

Наприклад, для визначення стаціонарного потенціалу міді в



морській воді треба скласти гальванічний елемент з мідного електрода й електрода порівняння (хлоросрібного), занурених у розчин морської води (або його імітат), та виміряти його ЕРС. Мідь в даному випадку є анодом,  $\varphi_{\text{хл.ср}} = 0,203$  В. Виміряна ЕРС дорівнює 0,1 В.

$$E = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}}, \text{ звідки } \varphi_{\text{ан}} = \varphi_{\text{кат}} - E = 0,203 - 0,1 = 0,103 \text{ В.}$$

Значення стаціонарного потенціалу менше, ніж стандартного (+0,34 В), тому можна зробити висновок, що у морській воді потенціал міді зменшується. У таблиці наведені стаціонарні потенціали деяких металів і сплавів у морській воді:

| Метал, сплав | $\varphi^0$ , В | $\varphi^{\text{стац}}$ , В | Метал, сплав  | $\varphi^0$ , В | $\varphi^{\text{стац}}$ , В |
|--------------|-----------------|-----------------------------|---------------|-----------------|-----------------------------|
| Cu           | +0,34           | -0,08                       | Mg            | -2,37           | -1,45                       |
| Sn           | -0,14           | -0,25                       | Zn            | -0,76           | -0,80                       |
| Fe           | -0,44           | -0,50                       | Сталь 09Г2    | -               | -0,40                       |
| Ti           | -1,63           | +0,10                       | Сталь 10ХСНД  | -               | -0,40                       |
| Al           | -1,66           | -0,54                       | Сталь 9Х18Н1Т | -               | $\pm 0,10$                  |

Дані цієї таблиці можуть суттєво змінюватися в залежності від солоності морської води, вмісту кисню, температури тощо. З неї також видно, що тільки титан у морській воді набуває позитивного потенціалу. Тому для нього характерна надзвичайна корозійна стійкість у цьому середовищі. Раніше й мідь з успіхом використовувалася як корпусний метал, тому що її потенціал наближується до 0. Корпусні сталі 09Г2 та 10ХСНД не стійкі у морській воді, а сталь 9Х18Н10Т може бути стійкою в залежності від складу води.

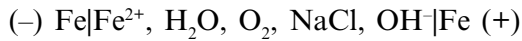
Розглянемо декілька прикладів корозійних гальванічних елементів.

**Приклад 1.** Записати процеси та розрахувати ЕРС і  $\Delta G^0$  корозійного елемента, утвореного при *корозії сталі у морській воді*.

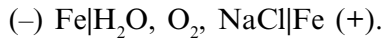
*Розв'язання*

Особливістю морської води як корозійного середовища є висока концентрація солей (від 3 до 40 г/л), яка знижує опір електроліту, великий вміст хлорид-іонів, які є найсильнішими активаторами корозії, енергійне перемішування з одночасною аерацією, великий вміст кисню (до 10 мг/л); присутність біологічних факто-

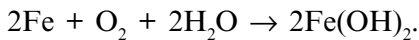
рів, які сприяють біокорозії. У морській воді відбувається електрохімічна корозія заліза та його сплавів з кисневою деполяризацією й утворюється корозійний гальванічний елемент за схемою



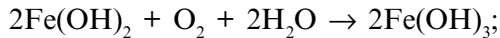
або скорочено



Електродні процеси будуть наступними:



Після утворення гідроксиду заліза у системі йдуть вторинні процеси:



Вважається, що формула FeOOH відповідає сполуці, яка входить до складу іржи. ЕРС та  $\Delta G^0$  елемента розраховуються за формулами

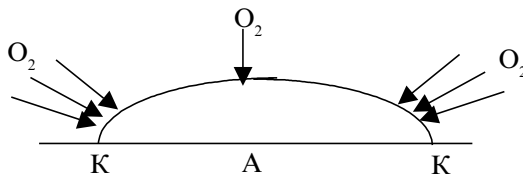
$$E = \varphi_{\text{кат.пр}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi (\text{O}_2 | \text{OH}^-) - \varphi^{\text{м.в}} (\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^0) = 0,82 - (-0,50) = 1,32 \text{ В};$$

$$\Delta G^0 = -nEF = -2 \cdot 1,32 \cdot 96500 = -254760 \text{ Дж}.$$

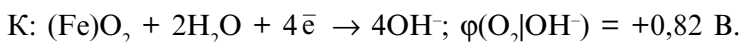
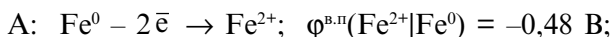
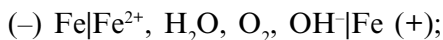
*Відповідь:*  $E = 1,32 \text{ В}; \Delta G^0 = -254760 \text{ Дж}.$

**Приклад 2.** Записати процеси та розрахувати ЕРС і  $\Delta G^0$  корозійного елемента, утвореного при корозії заліза у вологому повітрі.

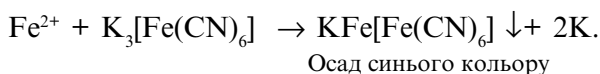
*Розв'язання*



Розглянемо цей процес. На поверхні металу конденсуються краплі вологи, причому в центрі краплі товщина рідкого шару більша, ніж на краях. Кількість кисню у середині краплі менша, тому в центрі утворюється анодна, а по краях краплі – катодна ділянки мікрогальванічного корозійного елемента. Схема та електродні процеси будуть наступними:



Наявність іонів заліза перевіряють реакцією з червоною кров'яною сіллю:



Наявність іонів гідроксиду перевіряють реакцією з фенолфталеїном (у лужному середовищі фенолфталеїн має малинове забарвлення).

Сумарна реакція має вигляд



Далі відбуваються такі ж процеси, як і при корозії сталі у морській воді:

$$E = \varphi_{\text{кат.пр}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi(\text{O}_2 | \text{OH}^-) - \varphi^{\text{в.п}}(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^0) = 0,82 - (-0,48) = 1,30 \text{ В};$$

$$\Delta G^0 = -nEF = -2 \cdot 1,30 \cdot 96500 = -250900 \text{ Дж}.$$

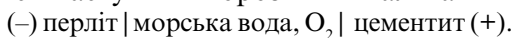
*Відповідь:*  $E = 1,30 \text{ В}; \quad \Delta G^0 = -250900 \text{ Дж}.$

**Приклад 3.** Записати процеси у корозійному елементі, утвореному при контакті двох форм структури сталі.

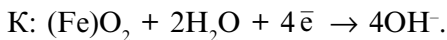
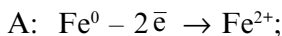
*Розв'язання*

Найчастіше сталь має дві структурні форми, які відрізняються вмістом карбону і структурою кристалічної решітки. Це перліт і цементит, причому,  $\varphi^{\text{стац}}(\text{перл}) < \varphi^{\text{стац}}(\text{цем})$ .

Утворюється наступний корозійний гальванічний елемент:



Процеси на анодних і катодних ділянках будуть такі:



Вторинні процеси ті ж самі, що й у попередніх прикладах.

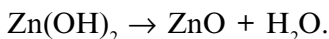
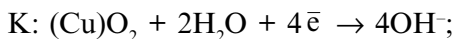
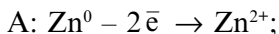
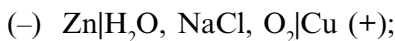
**Приклад 4.** Записати процеси та розрахувати ЕРС і  $\Delta G^0$  у корозійному елементі, утвореному при корозії латуні в морській воді.

*Розв'язання*

Латунь – це сплав цинку з міддю. В таблиці знайдемо стаціонарні потенціали цинку та міді в морській воді.

$$\varphi^{\text{м.в}}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) = -0,8 \text{ В}; \varphi^{\text{м.в}}(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0) = -0,08 \text{ В}.$$

Виходячи з цих даних, встановлюємо, що цинк у даній парі буде анодом, а мідь – катодом. Схема утвореного корозійного елемента буде наступною:



У цьому випадку цинк є анодом, він розчиняється з утворенням малорозчинних гідроксиду та оксиду, при цьому швидкість процесу корозії зменшується. Корозію спричинює неоднорідність металевої фази.

Знайдемо ЕРС корозійного процесу:

$$E = \varphi_{\text{кат.пр}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) - \varphi^{\text{м.в}}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) = 0,82 - (-0,80) = 1,62 \text{ В};$$

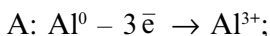
$$\Delta G^0 = -nEF = -2 \cdot 1,62 \cdot 96500 = -312660 \text{ Дж}.$$

*Відповідь:*  $E = 1,62 \text{ В}; \Delta G^0 = -312660 \text{ Дж}.$

**Приклад 5.** Записати процеси в корозійному елементі, утвореному при корозії алюмінію в морській воді.

*Розв'язання*

При порушенні плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на деталях з алюмінію виникає гальванічний елемент  $(-) \text{ Al}|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{NaCl}|\text{Al}_2\text{O}_3 (+)$ , у якому відбуваються процеси:



Порушення оксидних плівок може відбуватися як механічним шляхом, так і при наявності у воді іонів галогенів, які прискорюють процес корозії.

**Біохімічна корозія.** У процесах біохімічної корозії беруть участь агресивні продукти життєдіяльності різних мікроорганізмів (кислоти, альдегіди, кетони, ферменти та ін.). У ґрунтах, воді та нафті у корозійних процесах беруть участь бактерії, деякі з них активно руйнують залізо й алюміній. Існує аеробна (на повітрі) та анаеробна (без повітря) корозія та грибокорозія. Біологічні фактори сприяють обростанню суден, що призводить до зменшення їх швидкості. До підводної частини прилипають різні молюски (наприклад, мідії), водорості. Кількість біомаси залежить від стану водного басейну. Так, у Каспійському морі за один рік нарастає 30 кг/м<sup>2</sup>, а у Балтійському всього 0,3 кг/м<sup>2</sup> біомаси. Збільшення товщини наростів до 20 см призводить до підвищення витрат палива для досягнення тих же швидкостей на 40 %.

### Питання та задачі

1. Дати визначення терміну "корозія металів".
2. Охарактеризувати типи корозійних процесів в залежності від механізму процесу.
3. Охарактеризувати типи корозійних процесів в залежності від корозійних порушень і умов протікання процесу.
4. Що таке "хімічна корозія", "біохімічна корозія"? Коли вони відбуваються?
5. Які корозійні процеси відбуваються при газовій корозії заліза та його сплавів? Від яких умов вони залежать?
6. Пояснити корозію заліза у неелектролітах.
7. Дати визначення поняттю "електрохімічна корозія". Чим вона відрізняється від хімічної корозії?
8. Пояснити анодні та катодні процеси при електрохімічній корозії.
9. Що таке "деполяризатор" і "деполяризація"? Які деполяризаційні процеси Ви знаєте, де вони зустрічаються?

10. Чому чисте залізо не кородує, а залізо з домішками кородує досить швидко? Скласти схему корозії заліза у вологому повітрі.

11. Пояснити термодинамічні умови перебігу корозійних процесів.

12. Що таке "швидкість корозії", в чому вона вимірюється?

13. Дати визначення поняттю "стаціонарний потенціал". Як він визначається та від чого залежить?

14. Пояснити особливості процесу корозії заліза та його сплавів у морській воді.

15. До чого призводить нерівномірне нагрівання трубопроводів з гарячою водою у морських умовах. Яка частина трубопроводу – холодна чи гаряча – буде інтенсивно кородувати?

16. Пояснити особливості процесу корозії заліза та його сплавів у вологому повітрі та повітрі промислових районів.

17. Корозія кольорових металів та їх сплавів у морській воді.

18. Активатори корозії.

19. Пояснити корозію бронзи (сплаву міді та олова) у морській воді. Скласти схему корозійного гальванічного елемента.

20. Залізо знаходиться в контакті з міддю. Який з металів буде окиснюватися при корозії, якщо ця пара буде знаходитись у вологому повітрі? Навести схему корозійного елемента, що утворюється. Написати схеми процесів на електродах:  $\varphi^{в.п}(Fe^{2+}|Fe^0) = -0,48 \text{ В}$ ;  $\varphi^{в.п}(Cu^{2+}|Cu^0) = +0,25 \text{ В}$ ;  $\varphi(O_2|OH^-) = +0,82 \text{ В}$ .

21. На основі розрахунку ЕРС показати, які з пар металів при роботі в морській воді будуть найбільш корозійно небезпечними: а) Fe – Cu; б) Fe – Zn; в) Zn – Cu. Потенціали металів в цих умовах відповідно дорівнюють:  $\varphi^{м.в}(Fe^{2+}|Fe^0) = -0,50 \text{ В}$ ;  $\varphi^{м.в}(Zn^{2+}|Zn^0) = -0,8 \text{ В}$ ;  $\varphi^{м.в}(Cu^{2+}|Cu^0) = +0,05 \text{ В}$ ;  $\varphi(O_2|OH^-) = +0,82 \text{ В}$ .

22. Нікель знаходиться у контакті з міддю у вологому повітрі. Записати схему утвореного корозійного гальванічного елемента, катодну та анодну реакції та визначити ЕРС, якщо стаціонарні потенціали нікелю та міді за цих умов відповідно дорівнюють  $-0,34 \text{ В}$  та  $+0,25 \text{ В}$ ,  $\varphi(O_2|OH^-) = +0,82 \text{ В}$ .

23. Який з металів – Fe або Cu – буде руйнуватися в атмосфері вологого повітря, насиченого карбон (IV) оксидом? Записати схему корозійного гальванічного елемента. Які процеси при цьому відбуваються?  $\varphi^{в.п}(Fe^{2+}|Fe^0) = -0,48 \text{ В}$ ;  $\varphi^{в.п}(Cu^{2+}|Cu^0) = +0,25 \text{ В}$ ;  $\varphi(O_2|OH^-) = +0,82 \text{ В}$ ;  $\varphi(2H^+|H_2^0) = -0,41 \text{ В}$ .

## Лабораторна робота № 13

# ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

Корозія завдає великої шкоди народному господарству. Вона знищує близько 10 % виплавленого за кожен рік металу, що становить десятки мільйонів тон. Ще більших збитків зазнає народне господарство від корозії готових виробів. В нашій країні щорічні збитки оцінюються у 3...4 млрд грн. Це тільки так звані прямі втрати. Великі втрати завдає забруднення довкілля, підрахувати їх навіть неможливо. Тому боротьба з корозією є одним з найважливіших завдань науки й техніки, особливо в індустріально розвинутих країнах.

Для того щоб запобігти корозії або усунути корозію металів та сплавів, найчастіше використовують такі методи захисту: ізоляцію металів від навколишнього середовища; електрохімічні методи захисту металів; використання інгібіторів корозії; легування сталей; раціональне проектування конструкцій з урахуванням всіх корозійних факторів; використання полімерних матеріалів замість металевих.

Найчастіше використовують одночасно декілька методів, тому що використання одного не дає необхідного захисного ефекту.

Основними способами захисту від газової корозії є використання жароміцних та жаростійких сплавів, захисних покриттів, захисних газових середовищ. Під час експлуатації при високих температурах необхідно враховувати не тільки опірність металу окисненню, але і його механічні властивості. Найчастіше саме міцність металу є вирішальною умовою його вибору.

*Жароміцними* називаються матеріали, що зберігають свої механічні властивості при високих температурах. Такими металами є вольфрам, молібден, осмій та ін. *Жаростійкими* називають матеріали, які проявляють підвищену стійкість до окиснення в умовах високих температур. Такими матеріалами є сплави на основі заліза або нікелю та леговані хромом або алюмінієм.

Існують також матеріали, які відрізняються особливою стійкістю в окисних середовищах при збереженні міцності. Це сплави на основі нікелю та кобальту, металокерамічні матеріали (кермети). Кермети одержують методом порошкової металургії. До їх складу входять оксиди, карбіди, нітриди, бориди, а метали висту-

пають в'язучою речовиною. Такі матеріали застосовуються для виготовлення турбінних лопаток, різальних частин металообробного інструменту, бурових свердел, сопел та ін.

Захисні атмосфери використовуються переважно в металургійних галузях і при термообробці та зварюванні металів. Допустима концентрація агресивних газів ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  та ін.) залежить від температури, виду металу, компонентів сплаву та визначається за допомогою констант рівноваги реакцій окиснення, декарбонізації та ін. Серед захисних атмосфер використовуються глибокий вакуум, інертні гази, пічні гази, атмосфера технічного азоту.

Для ізоляції металів від дії агресивного довкілля використовують нанесення лакофарбових та (або) металевих покриттів, пасивацію поверхні металу оксидними та сольовими плівками.

### ***Нанесення лакофарбових покриттів***

Цей захист від корозії є досить надійним в певних умовах. Для цього використовують перхлорвінілові, пентафталеві, кремнійорганічні фарби та емалі, епоксидні смоли. Ці покриття мають добру адгезію з основним металом, певні фізичні властивості (незначні внутрішні напруги, мікротвердість, щільність), гарний зовнішній вигляд і невелику вартість. Їхній головний недолік – невеликий термін дії. Наприклад, для умов морського клімату він дорівнює 1,5...2,0 роки.

Найчастіше наносять кілька шарів покриття. Той шар, який наноситься безпосередньо на поверхню металу та забезпечує міцність зчеплення, називається ґрунтом (його товщина дорівнює приблизно 20 мкм). В суднобудуванні використовують акрилові, гліфталеві, перхлорвінілові та інші ґрунти.

### ***Металічні покриття***

Основним методом захисту від корозії є нанесення металічних покриттів. За своєю природою вони можуть бути катодними (їх потенціал вищий потенціалу основного металу) й анодними (їх потенціал нижчий, ніж потенціал основного металу). Захисне покриття повинне бути щільним і не мати пор.

Метали можна наносити кількома способами. Хімічне нанесення можна використовувати, коли менш активний метал легко відновлюється на більш активному. Наприклад, часто використовують хімічне нікелювання заліза з розчинів певного складу. Можна наносити розплавлений метал на основний, наприклад га-



ряче цинкування заліза. Але це досить дорогий процес і його вживають тоді, коли інші процеси застосувати неможливо, наприклад цинкування труб зсередини. Практичне використання мають також процеси гарячого лудіння та свинцювання.

Найбільше розповсюдження мають покриття, нанесені гальванічним шляхом. Їх перевага – можливість отримання покриттів певної товщини, невелика вартість процесу, економне витрачання кольорових металів, висока якість покриття. Найбільш поширені: цинкування, кадмування, нікелювання, міднення, хромування, свинцювання, покриття сплавами.

Розглянемо декілька прикладів.

*Цинкування заліза.* Аноди – цинкові, катоди – залізні деталі, електроліт – розчин цинк сульфату (200...250 г/л), натрій сульфату, алюміній сульфату, декстрин. рН = 3,5...4,5, температура – 15...25 °С, густина струму – 1...2 А/дм<sup>2</sup>.

Можливе цинкування з лужних електролітів, до складу яких входять оксид цинку та гідроксид натрію.

*Нікелювання заліза.* Аноди – нікелеві, катоди – залізні деталі, електроліт – розчин нікель сульфату (250...350 г/л), сульфатної та борної кислот, рН = 2,5... 4,5, температура – 45...60 °С, густина струму – 2,5...10 А/дм<sup>2</sup>. Для блискучого нікелювання у розчин додають блискоутворюючі домішки – лаурилсульфат натрію, 1,4-бутилдіол та ін.

*Хромування заліза.* Аноди – свинцеві, катоди – залізні деталі, електроліт – гарячий розчин хромового ангідриду CrO<sub>3</sub> у воді (утворюється хромова кислота H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) та сульфатної кислоти. Свинцеві аноди використовуються тому, що хромові інтенсивно розчиняються в електроліті з утворенням іонів тривалентного хрому, який заважає процесу. У розчині, який містить сульфат-іони на їх поверхні утворюється нерозчинний осад PbSO<sub>4</sub> і вони є інертними у цьому процесі. Велика кількість електрики витрачається на побічні процеси розкладу води та інші, тому вихід за струмом при хромуванні не перевищує 10...40 %. Електроліт постійно треба коректувати, тому що внаслідок осадження хрому він поступово збіднюється. Густина струму – 30...100 А/дм<sup>2</sup>. Незважаючи на всі ці складні умови процесу, хромові покриття широко використовуються, тому що мають певні переваги порівняно з іншими покриттями. Вони декоративні, беспористі, можуть бути блискучими, матовими або чорними, мають велику твердість, корозійну та хімічну стійкість, жаростійкість.

Металеві покриття захищають метал тільки тоді, коли вони не мають пошкоджень. При пошкодженні покриття більш активний метал розчиняється.

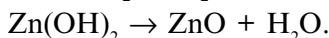
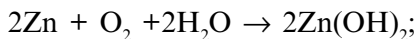
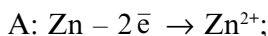
Розглянемо два приклади.

**Приклад 1.** Описати процеси, які виникають при пошкодженні цинкового покриття на залізі у вологому повітрі, та розрахувати ЕРС утвореного корозійного гальванічного елемента.

*Розв'язання*

Залізо покрито цинком. З таблиць візьмемо стаціонарні значення потенціалів цих металів і потенціал реакції деполяризації:  $\varphi^{\text{в.п}}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) = -0,48 \text{ В}$ ;  $\varphi^{\text{в.п}}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) = -0,78 \text{ В}$ ;  $\varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) = +0,82 \text{ В}$ .

Цинк – анодне покриття, тому що його потенціал більш негативний. При пошкодженні покриття цинк, як більш активний метал, починає розчинятися, утворюючи потім нерозчинну плівку з гідроксиду та оксиду цинку. Основний метал не кородує до того часу, доки весь цинк не розчиниться. Процеси описуються наступними рівняннями:



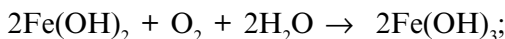
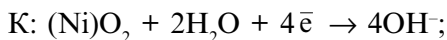
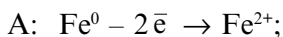
$$E = \varphi_{\text{кат.пр}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) - \varphi^{\text{в.п}}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) = 0,82 - (-0,78) = 1,6 \text{ В}.$$

*Відповідь:*  $E = 1,6 \text{ В}$ .

**Приклад 2.** Описати процеси, які виникають при пошкодженні нікелевого покриття на залізі у вологому повітрі, та розрахувати ЕРС утвореного корозійного гальванічного елемента.

*Розв'язання*

Залізо вкрито нікелем. З таблиць візьмемо стаціонарні значення потенціалів цих металів і потенціал реакції деполяризації:  $\varphi^{\text{в.п}}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) = -0,48 \text{ В}$ ;  $\varphi^{\text{в.п}}(\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}^0) = -0,30 \text{ В}$ ;  $\varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) = +0,82 \text{ В}$ . Нікель – катодне покриття, тому що його потенціал більш позитивний. При пошкодженні нікелевого покриття на залізі виникає гальванічний елемент  $(-) \text{Fe}|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2|\text{Ni} (+)$ , у якому відбуваються процеси:



$$E = \varphi_{\text{кат.пр}} - \varphi_{\text{ан}} = \varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) - \varphi^{\text{н.п}}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) = 0,82 - (-0,50) = 1,32 \text{ В.}$$

При пошкодженні нікелеве покриття не захищає залізо від корозії й під плівкою нікелю утворюється іржа.

*Відповідь:*  $E = 1,32 \text{ В.}$

#### **Утворення захисних плівок**

Стійкі проти корозії захисні оксидні та сольові плівки можна добути обробкою металу різними хімічними реагентами. Цей метод захисту називається пасивацією.

Наприклад, залізо пасивують оксидні плівки. У процесі оксидзації на залізо та його сплави наносять хімічним шляхом штучну оксидну плівку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з гарячих лужних розчинів. Вона пориста й для підвищення її антикорозійних властивостей поверхню просочують олією. Плівка має благородний чорний колір, тому процес інакше зветься воронінням та використовується для покриття деталей, які мають точні розміри: рушниць, пістолетів, вимірювальної техніки.

Для підвищення антикорозійних властивостей алюмінію його вкривають штучною оксидною плівкою, яку добувають методом анодного окиснення у розчинах сульфатної кислоти. Плівка має високу твердість і декоративний вигляд. Часто її використовують як ґрунт під лакофарбове покриття.

Фосфатування – це хімічний процес утворення нерозчинних фосфатних плівок, які мають високі антикорозійні властивості. Для цього використовують суміш фосфатів заліза та мангану у розчині фосфатної кислоти (препарат Мажеф). Подібний склад має і так званий перетворювач іржі, який наноситься тонким шаром на іржаву поверхню і утворює на ній нерозчинну плівку фосфатів заліза. Фосфатна плівка використовується як ґрунт під фарбування. Фосфатування з подальшим фарбуванням вважається найбільш економічним високоякісним захисним покриттям і широко використовується в промисловості.

## Електрохімічний захист

**Протекторний захист.** Протектор – більш активний метал, який приєднується до деталі (корпусу суден) з основного металу (рис. 7). Протектор має невелику швидкість власної корозії, не покривається продуктами корозії. Найчастіше для захисту залізних споруд використовується цинк, магній, сплав алюмінію з магнієм. Радіус дії протектора – близько 50 м. Для захисту 1000 м<sup>2</sup> поверхні корпусу суден необхідно поставити 1120 кг цинкових протекторів або 400 кг алюмінієвих. По мірі розчинення протектори змінюють. На корпусах суден протектори змінюють раз на рік.

**Катодний захист** (електрозахист). При цьому способі (рис. 8)

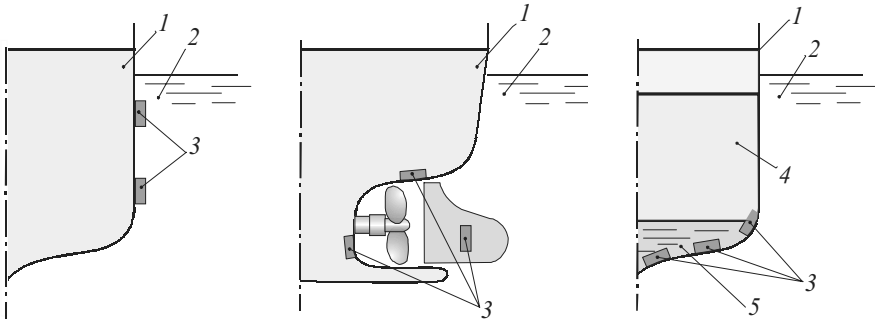


Рис. 7. Протекторний захист корпусу суден:

1 – корпус; 2 – водойма; 3 – протектори; 4 – нафта; 5 – підтоварна вода

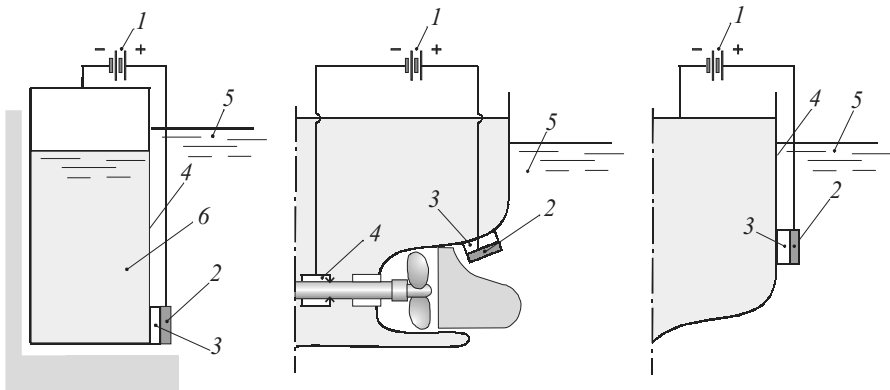


Рис. 8. Катодний захист:

1 – джерело струму; 2 – анод; 3 – екран; 4 – деталь, яка захищається; 5 – водойма;  
6 – нафта

деталь, яку треба захистити від корозії, приєднують до негативного полюсу зовнішнього джерела струму, тобто в електрохімічному колі вона стає катодом. Анодами служать металобрухт, балки, графіт, які поступово кородують. Вони екрановані від деталі, яка захищається (корпус суден, бурові вежі, сталеві опори, нафтопроводи) гумовими екранами. Радіус дії катодного захисту приблизно 2000 м, густина струму на катоді –  $10^{-6}$  А/дм<sup>2</sup>. Вважається, що це більш надійний захист, ніж протекторний.

Ці види захисту обов'язково використовуються разом із лакофарбовими покриттями.

### ***Захист від корозії інгібіторами***

*Інгібітори корозії* – це речовини, які зменшують швидкість процесу корозії. Вони вводяться безпосередньо у корозійне середовище або наносяться на поверхню металу. Перевага цього методу полягає в тому, що він дозволяє обходитись без розбирання вузлів та деталей і в той же час ефективно захищає їх під час транспортування й зберігання. На даний час відомо понад 3000 інгібіторів.

Широке використання дістали інгібітори атмосферної корозії. Ці інгібітори розділяються на дві групи. Леткі інгібітори – це речовини, які здатні своєю парою захищати метали. Вони ефективно діють на деякій відстані від деталей. До них відносяться карбонат моноетаноламіну та нітрит дициклогексиламіну (НДА). Остання сполука гальмує корозію сталі на 5...10 років. Вони засипаються у вигляді порошку всередину упаковки. Нелеткі інгібітори діють тільки при безпосередньому контакті з металом. До них відносяться, наприклад, натрій нітрит і натрій бензоат. Вважають, що їх дія заснована на утворенні адсорбційних шарів на поверхні металів.

*Інгібітори кислотної корозії* використовують для захисту металів у кислому середовищі. Більшість металів, особливо сплави заліза, перед покриттям піддають травленню для очищення від іржі та зняття оксидної плівки. У цих процесах часто травиться й основний метал. Для запобігання цього у розчини кислот додають речовини, що утворюють там колоїдні частинки: желатин, декстрин, відходи цукрового виробництва, а також спеціалізовані присадки. За їх допомогою на поверхні металів одержують адсорбційні шари, які запобігають подальшому процесу травлення.

Велике значення мають *інгібітори корозії в воді*. Часто на прак-

тиці металеві вироби постійно контактують з водою в замкнутих циклах. Воду використовують для охолодження двигунів. Як баласт на річкових і морських судах її заливають в опалювальні системи. Водопровідна і особливо морська вода сприяє сильній корозії металів, тому в цих процесах широко використовують інгібітори. Для захисту сталей широко використовуються уротропін, суміш амоній карбонату та натрій нітриту. Сплави міді добре захищає суміш із натрій бензоату та натрій нітриту.

Мастила та олії захищають від корозії тимчасово. Для підвищення їх дії до них теж часто додають інгібітори, наприклад, для сталей – карбонат моноетаноламіну. Більшість цих речовин розчинна у воді й при проникненні вологи під шар змазки утворює захисний водний шар із розчиненим інгібітором. Для кращого диспергування цих речовин у мастила додають також емульгатори ОП-7 і ОП-10.

*Легування сталей.* Легування – введення у сталі та інші сплави легуючих компонентів, які здатні утворювати з киснем повітря стійкі захисні оксидні плівки. Ними можуть бути нікель, хром, титан, цирконій та ін. За вмістом домішок сталі поділяють на низьколеговані (< 5 %), середньолеговані (5...10 %) і високолеговані (> 10 %). Наприклад, стійка у нітратній кислоті сталь 0X18H10T містить 18 % хрому, 10 % нікелю й 1 % титану. У суднобудуванні переважно використовують низьколеговані сталі марок 10XСНД, 09Г2 (містять силіцій, манган, хром і нікель). Ці сталі недостатньо стійкі у морській воді й потребують додаткового захисту від корозії.

### **Питання та задачі**

1. Перелічити основні методи захисту від корозії.
2. Які основні методи ізоляції поверхні металу від корозії ви знаєте?
3. Навести основні лакофарбові покриття, що використовуються у кораблебудуванні та побуті.
4. Охарактеризувати основні методи нанесення металевих покриттів.
5. Навести приклади нанесення гальванічних покриттів.
6. Охарактеризувати гальванічні покриття за значенням потенціалів металів.
7. У яких випадках металічні покриття захищають основний метал від корозії при порушенні суцільності покриття, а у яких – ні?

8. Навести приклади катодного й анодного покриття. Записати схеми утворених корозійних елементів і зробити висновки про захисні властивості покриття.

9. Пояснити явище пасивації. Навести приклади пасиваторів.

10. Охарактеризувати процес оксидування сталей і алюмінію.

11. Пояснити хімічні явища при фосфатуванні сталей.

12. Електрохімічний захист (протекторний і катодний).

13. Інгібітори корозії.

14. Скласти схему корозійного гальванічного елемента, утвореного при пошкодженні мідного покриття на залізі в морській воді. Написати рівняння електродних процесів. Розрахувати ЕРС та  $\Delta G^0$  для цього елемента, якщо стаціонарні потенціали заліза та міді в морській воді відповідно дорівнюють  $-0,50$  та  $-0,08$  В.

15. Скласти схему гальванічного елемента, утвореного при пошкодженні цинкового покриття на залізі в морській воді. Розрахувати його ЕРС, якщо  $\varphi_{\text{м.в}}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^0) = -0,50$  В;  $\varphi_{\text{м.в}}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^0) = -0,8$  В;  $\varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) = +0,82$  В.

16. При пошкодженні поверхневого шару цинкового покриття на залізі у морській воді відбувається процес корозії внаслідок роботи гальванічного елемента. Надати схему утвореного елемента, написати катодну та анодну реакції, визначити ЕРС та  $\Delta G^0$  елемента, якщо стаціонарні потенціали цинку та заліза в морській воді відповідно дорівнюють  $-0,83$  та  $-0,50$  В;  $\varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) = +0,82$  В.

17. Згідно з яким принципом вибирають метали для захисного покриття? Навести приклади металів, що застосовуються в якості анодних покриттів для бронз сплаву (Cu та Sn). Написати схеми процесів, що відбуваються при пошкодженні суцільності гальванічних покриттів. Користуватися значеннями стандартних електродних потенціалів металів.

18. Мідь вкрита хромом. Які процеси відбуваються при пошкодженні суцільності покриття в кислому середовищі? Скласти схему гальванічного елемента, що утворюється. Розрахувати  $\Delta G^0$ , якщо ЕРС дорівнює  $0,93$  В.

19. Залізо вкрито нікелем. Яке це покриття? Які процеси відбуваються при пошкодженні суцільності покриття у вологому повітрі? Скласти схему гальванічного елемента, що утворився, та розрахувати його ЕРС, якщо стаціонарні потенціали заліза та нікелю в цих умовах відповідно дорівнюють  $-0,48$  та  $+0,10$  В;  $\varphi(\text{O}_2|\text{OH}^-) = +0,82$  В.

## ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – 22-е изд., испр. и доп. – Л.: Химия, 1983. – 264 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1980–1989. – 680 с.
3. Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для техн. напр. и спец. вузов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.
4. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична і колоїдна хімія. – Л.: Світ, 1994. – 280 с.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю.А. Ершов, А.С. Попков, А.З. Берлянд, А.З. Книжник. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с.
6. Основи загальної хімії: Підручник / В.С. Телегус, О.І. Бодак, О.С. Заречнюк, В.В. Кінжбало; За ред. В.С. Телегуса. – Л.: Світ, 2000. – 424 с.
7. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учеб. пособие для нехим. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
8. Физическая химия: В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учебн. для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; Под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
9. Хімічні основи корозії конструкційних матеріалів / С.І. Козак, М.В. Никитанчук, М.Г. Котур, В.В. Григораши. – Л.: Ліга-Прес, 2001. – 240 с.
10. Хоникевич А.А. Химия и коррозия в судостроении: Учеб. пособие. – Л.: Судостроение, 1988. – 224 с.



## **ЗМІСТ**

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| Лабораторна робота № 9. Окисно-відновні реакції.....      | 3  |
| Лабораторна робота № 10. Гальванічні елементи .....       | 14 |
| Лабораторна робота № 11. Електроліз .....                 | 28 |
| Лабораторна робота № 12. Корозія металів.....             | 40 |
| Лабораторна робота № 13. Захист металів від корозії ..... | 55 |
| Використана література .....                              | 64 |

Світлана Юріївна Кельїна

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**для підготовки до лабораторних робіт з курсу хімії**  
**Частина 2**  
**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ**

Методичні вказівки

Видавництво НУК, 54002, м. Миколаїв, вул. Скороходова, 5  
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру  
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції  
ДК № 1150 від 12.12.2002 р.

Редактори О.В. Яньшина, О.В. Нестеровська  
Комп'ютерна правка та верстка А.Й. Тріщ  
Коректор Н.О. Шайкіна

---

Підписано до друку 17.05.04. Формат 60×84/16. Папір офсетний.  
Ум. друк. арк. 3,8. Обл.-вид. арк. 4,1. Тираж 500 прим.  
Вид. № 27. Зам. № 388. Ціна договірна.



---

---

*Шановні панове!*

Запрошуємо Вас ознайомитись з можливостями книжкового видавництва, висококваліфіковані спеціалісти якого забезпечать оперативне та якісне виконання замовлення будь-якого рівня складності.

Наш головний принцип – задовольнити потреби замовника в повному комплексі поліграфічних послуг, починаючи з розробки та підготовки оригіналу-макета, що виконується на базі IBM PC, і закінчуючи друком на офсетних машинах.

Крім цього, ми маємо повний комплекс післядрукарського обладнання, що дає можливість виконувати:

- ✓ аркушепідбір;
- ✓ брошурування на скобу, клей;
- ✓ порізку на гільйотинах;
- ✓ ламінування.

Видавництво також оснащено сучасним цифровим дублюкатором фірми "Duplo" формату А3, що дає можливість тиражувати зі швидкістю до 130 копій за хвилину.

Для постійних клієнтів – гнучка система знижок.

Отже, якщо вам потрібно надрукувати *підручники, книги, брошури, журнали, каталоги, рекламні листівки, прайс-листи, бланки, візитні картки*, – ми до Ваших послуг.

---

---

© Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

✉ Україна, 54002, м. Миколаїв, вул. Скороходова, 5, видавництво НУК

☎ 8(0512) 47-83-86; 39-81-42, 39-73-39, fax 8(0512) 42-46-52;

E-mail: publishing@usmtu.edu.ua

## ДЛЯ ПОДАТК